

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-249334

(43)Date of publication of application : 17.09.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
 G03G 9/087
 G03G 9/09
 G03G 15/02
 G03G 15/08
 G03G 15/16
 G03G 15/20

(21)Application number : 10-363682

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 22.12.1998

(72)Inventor : HASHIMOTO AKIRA
 ONO MANABU
 KAWAMOTO KEIJI
 HANDA TOMOHITO
 AYAKI YASUKAZU
 YOSHIDA SATOSHI

(30)Priority

Priority number : 09368006

Priority date : 27.12.1997

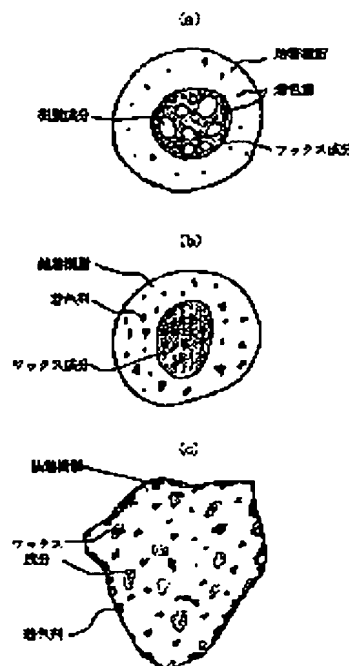
Priority country : JP

(54) TONER AND IMAGE FORMING METHOD USING THAT TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner having good low temp. fixing property, storage stability and excellent durability.

SOLUTION: This toner contains toner particles containing at least a binder resin, a coloring agent and a wax component. In the cross section of the toner particle observed by using a transmission electron microscope(TEM), the wax component is dispersed in a granular state in the binder resin, and the resin component is dispersed in a granular state in the wax component. The amt. of residual monomers included in the toner particle is ≤ 500 ppm based on the weight of the toner particle.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-249334

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I		
G 0 3 G	9/08	G 0 3 G	9/08	3 6 5
	9/087		15/02	1 0 1
	9/09		15/16	1 0 3
	15/02	1 0 1	15/20	1 0 1
	15/08	5 0 7	9/08	
審査請求 未請求 請求項の数93 O L (全 32 頁) 最終頁に続く				

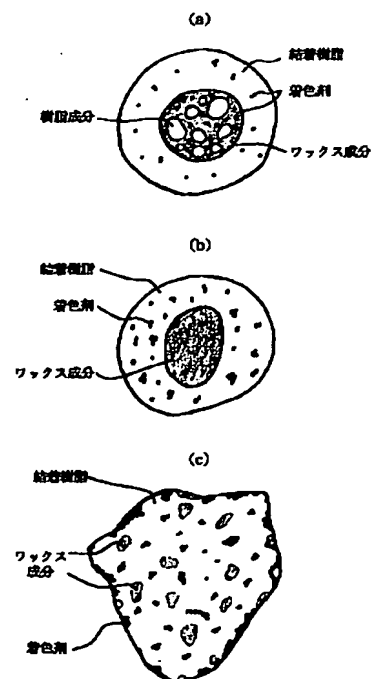
(21) 出願番号	特願平10-363682	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成10年(1998)12月22日	(72) 発明者	橋本 昭 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-368006	(72) 発明者	大野 学 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(32) 優先日	平9(1997)12月27日	(72) 発明者	河本 恵司 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 渡辺 敬介 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー及び該トナーを用いた画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 低温定着性及び保存安定性が良好で、かつ耐久性に優れるトナーを提供するものである。

【解決手段】 結着樹脂、着色剤及びワックス成分を少なくとも含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて該トナー粒子の断面を観察した時に、該ワックス成分が結着樹脂中において粒状に分散しており、且つ、樹脂成分が、該ワックス成分中において粒状に分散しており、該トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量が、トナー粒子の重量を基準として500ppm以下であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結着樹脂、着色剤及びワックス成分を少なくとも含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて該トナー粒子の断面を観察した時に、該ワックス成分が結着樹脂中において粒状に分散しており、且つ、樹脂成分が、該ワックス成分中において粒状に分散しており、該トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量が、トナー粒子の重量を基準として 500ppm 以下であることを特徴とするトナー。

【請求項 2】 該トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量が、トナー粒子の重量を基準として 200ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】 該トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量が、トナー粒子の重量を基準として 100ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 4】 該結着樹脂が、GPC 分子量 200 乃至 2000 の成分を該トナー粒子の重量を基準として 10.0 重量%以下含有していることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 5】 該トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ の値が 100～160 であり、形状係数 $SF-2$ の値が 100～140 であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 6】 該トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ の値が 100～140 であり、形状係数 $SF-2$ の値が 100～120 であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 7】 該トナー粒子は、形状係数 $SF-2$ を形状係数 $SF-1$ で除した値（ $SF-2$ ）／（ $SF-1$ ）が 1.0 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 8】 該トナー粒子は、ワックス成分をトナー粒子の重量を基準として 0.5～30 重量%含有していることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 9】 該樹脂成分は、結着樹脂と同一成分であっても、異なる成分であっても良いことを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 10】 外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行なう帯電工程；帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する静電荷像形成工程；現像剤担持体に担持されたトナーで、該静電荷像を現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程；静電潜像担持体上の該トナー像を記録材に転写する転写工程；記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程；を少なくとも有する画像形成方法において、該トナーが、結着樹脂、着色剤及びワックス成分を少な

くとも含有するトナー粒子を有しており、

透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて該トナー粒子の断面を観察した時に、該ワックス成分が結着樹脂中において粒状に分散しており、且つ、樹脂成分が、該ワックス成分中において粒状に分散しており、該トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量が、トナー粒子の重量を基準として 500ppm 以下であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 11】 該現像工程において、現像領域における現像剤担持体表面の移動速度が、静電潜像担持体表面の移動速度に対し、1.05～3 倍の速度であり、該現像剤担持体の表面粗度 Ra （ μm ）が 1.5 以下であることを特徴とする請求項 10 に記載の画像形成方法。

【請求項 12】 該現像剤担持体と対向して強磁性金属ブレードを微小間隔をもって配することを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載の画像形成方法。

【請求項 13】 該現像剤担持体と対向して弾性体からなるブレードを当接することを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載の画像形成方法。

【請求項 14】 該静電潜像担持体と該現像剤担持体とがある一定の間隙を有し、交互電界を印加しながら現像することを特徴とする請求項 10 乃至 13 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 15】 該帯電工程が、帯電部材を静電潜像担持体に接触させて、

外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体を帯電することを特徴とする請求項 10 乃至 14 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 16】 該転写工程が、転写材を介して、転写装置を静電潜像担持体に当接することにより行われることを特徴とする請求項 10 乃至 15 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 17】 該加熱定着工程が、オフセット防止用液体の供給がない、或いは、定着器クリーナーを有しない加熱定着装置により行われることを特徴とする請求項 10 乃至 16 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 18】 該加熱定着工程が、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、且つ、フィルムを介して該加熱体に転写材を密着させる加圧部材により、トナー画像を転写材に加熱定着することを特徴とする請求項 10 乃至 17 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 19】 転写工程後、静電潜像担持体上の未転写の残留トナーをクリーニングして回収し、回収したトナーを現像手段に供給して再度現像工程に適用するトナーリユース機構を有することを特徴とする請求項 10 乃至 18 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 20】 該トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量が、トナー粒子の重量を基準として 200ppm 以下であることを特徴とする請求項 10 乃至 19 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 21】 該トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量が、トナー粒子の重量を基準として 100ppm 以下であることを特徴とする請求項 10 乃至 19 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 22】 該結着樹脂が、GPC 分子量 200 乃至 2000 の成分を該トナー粒子の重量を基準として 10.0 重量%以下含有していることを特徴とする請求項 10 乃至 21 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 23】 該トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ の値が 100~160 であり、形状係数 $SF-2$ の値が 100~140 であることを特徴とする請求項 10 乃至 22 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 24】 該トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ の値が 100~140 であり、形状係数 $SF-2$ の値が 100~120 であることを特徴とする請求項 10 乃至 22 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 25】 該トナー粒子は、形状係数 $SF-2$ を形状係数 $SF-1$ で除した値 $(SF-2)/(SF-1)$ が 1.0 以下であることを特徴とする請求項 10 乃至 24 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 26】 該トナー粒子は、ワックス成分をトナー粒子の重量を基準として 0.5~30 重量%含有していることを特徴とする請求項 10 乃至 25 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 27】 該樹脂成分は、結着樹脂と同一成分であっても、異なる成分であっても良いことを特徴とする請求項 10 乃至 26 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 28】 外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行なう帯電工程；帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する静電荷像形成工程；現像剤担持体に担持されたトナーで、該静電荷像を現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程；静電潜像担持体上の該トナー像を中間転写体に転写する第 1 の転写工程；該中間転写体上のトナー像を記録材に転写する第 2 の転写工程；記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程；を少なくとも有する画像形成方法において、

該トナーが、結着樹脂、着色剤及びワックス成分を少なくとも含有するトナー粒子を有しており、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて該トナー粒子の断面を観察した時に、該ワックス成分が結着樹脂中において粒状に分散しており、且つ、樹脂成分が、該ワックス成分中において粒状に分散しており、該トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量が、トナー粒子の重量を基準として 500ppm 以下であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 29】 該現像工程において、現像領域における現像剤担持体表面の移動速度が、静電潜像担持体表面の移動速度に対し、1.05~3 倍の速度であり、該現像剤担持体の表面粗度 R_a (μm) が 1.5 以下である

ことを特徴とする請求項 28 に記載の画像形成方法。

【請求項 30】 該現像剤担持体と対向して強磁性金属ブレードを微小間隔をもって配することを特徴とする請求項 28 又は 29 に記載の画像形成方法。

【請求項 31】 該現像剤担持体と対向して弾性体からなるブレードを当接することを特徴とする請求項 28 又は 29 に記載の画像形成方法。

【請求項 32】 該静電潜像担持体と該現像剤担持体とがある一定の間隙を有し、交互電界を印加しながら現像することを特徴とする請求項 28 乃至 31 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 33】 該帯電工程が、帯電部材を静電潜像担持体に接触させて、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体を帯電することを特徴とする請求項 28 乃至 32 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 34】 該転写工程が、転写材を介して、転写装置を中間転写体に当接することにより行われることを特徴とする請求項 28 乃至 33 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 35】 該加熱定着工程が、オフセット防止用液体の供給がない、或いは、定着器クリーナーを有しない加熱定着装置により行われることを特徴とする請求項 28 乃至 34 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 36】 該加熱定着工程が、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、且つ、フィルムを介して該加熱体に転写材を密着させる加圧部材により、トナー画像を転写材に加熱定着することを特徴とする請求項 28 乃至 34 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 37】 転写工程後、静電潜像担持体上の未転写の残留トナーをクリーニングして回収し、回収したトナーを現像手段に供給して再度現像工程に適用するトナーリユース機構を有することを特徴とする請求項 28 乃至 36 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 38】 該トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量が、トナー粒子の重量を基準として 200ppm 以下であることを特徴とする請求項 28 乃至 37 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 39】 該トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量が、トナー粒子の重量を基準として 100ppm 以下であることを特徴とする請求項 28 乃至 37 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 40】 該結着樹脂が、GPC 分子量 200 乃至 2000 の成分を該トナー粒子の重量を基準として 10.0 重量%以下含有していることを特徴とする請求項 28 乃至 39 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 41】 該トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ の値が 100~160 であり、形状係数 $SF-2$ の値が 100~140 であることを特徴とする請求項 28 乃至 40 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 42】 該トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ の

値が 100～140 であり、形状係数 $SF-2$ の値が 100～120 であることを特徴とする請求項 28 乃至 40 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 43】 該トナー粒子は、形状係数 $SF-2$ を形状係数 $SF-1$ で除した値 $(SF-2)/(SF-1)$ が 1.0 以下であることを特徴とする請求項 28 乃至 42 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 44】 該トナー粒子は、ワックス成分をトナー粒子の重量を基準として 0.5～30 重量%含有していることを特徴とする請求項 28 乃至 43 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 45】 該樹脂成分は、結着樹脂と同一成分であっても、異なる成分であっても良いことを特徴とする請求項 28 乃至 44 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 46】 結着樹脂、着色剤及びワックス成分を少なくとも含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、

透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて該トナー粒子の断面を観察した時に、該ワックス成分が結着樹脂中において粒状に分散しており、且つ、結着樹脂中に存在する着色剤の投影面積 (B) とワックス成分中に存在する着色剤の投影面積 (W) との比率 $B:W$ が 0:100～80:20 であることを特徴とするトナー。

【請求項 47】 該比率 $B:W$ が、0:100～60:40 であることを特徴とする請求項 46 に記載トナー。

【請求項 48】 該比率 $B:W$ が、0:100～40:60 であることを特徴とする請求項 46 にトナー。

【請求項 49】 該トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ の値が 100～160 であり、形状係数 $SF-2$ の値が 100～140 であることを特徴とする請求項 46 乃至 48 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 50】 該トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ の値が 100～140 であり、形状係数 $SF-2$ の値が 100～120 であることを特徴とする請求項 46 乃至 48 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 51】 該トナー粒子は、形状係数 $SF-2$ を形状係数 $SF-1$ で除した値 $(SF-2)/(SF-1)$ が 1.0 以下であることを特徴とする請求項 46 乃至 50 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 52】 該着色剤が、カーボンブラックであることを特徴とする請求項 46 乃至 51 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 53】 該トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量が、トナー粒子の重量を基準として 500ppm 以下であることを特徴とする請求項 46 乃至 52 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 54】 該トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量が、トナー粒子の重量を基準として 200ppm 以下であることを特徴とする請求項 46 乃至 52 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 55】 該トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量が、トナー粒子の重量を基準として 100ppm 以下であることを特徴とする請求項 46 乃至 52 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 56】 外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行なう帯電工程；帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する静電荷像形成工程；現像剤担持体に担持されたトナーで、該静電荷像を現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程；静電潜像担持体上の該トナー像を記録材に転写する転写工程；記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程；を少なくとも有する画像形成方法において、

該トナーが、結着樹脂、着色剤及びワックス成分を少なくとも含有するトナー粒子を有しており、

透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて該トナー粒子の断面を観察した時に、該ワックス成分が結着樹脂中において粒状に分散しており、且つ、結着樹脂中に存在する着色剤の投影面積 (B) とワックス成分中に存在する着色剤の投影面積 (W) との比率 $B:W$ が 0:100～80:20 であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 57】 該現像工程において、現像領域における現像剤担持体表面の移動速度が、静電潜像担持体表面の移動速度に対し、1.05～3 倍の速度であり、該現像剤担持体の表面粗度 Ra (μm) が 1.5 以下であることを特徴とする請求項 56 に記載の画像形成方法。

【請求項 58】 該現像剤担持体と対向して強磁性金属ブレードを微小間隔をもって配することを特徴とする請求項 56 又は 57 に記載の画像形成方法。

【請求項 59】 該現像剤担持体と対向して弾性体からなるブレードを当接することを特徴とする請求項 56 又は 57 に記載の画像形成方法。

【請求項 60】 該静電潜像担持体と該現像剤担持体とがある一定の間隙を有し、交互電界を印加しながら現像することを特徴とする請求項 56 乃至 59 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 61】 該帯電工程が、帯電部材を静電潜像担持体に接触させて、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体を帯電することを特徴とする請求項 56 乃至 60 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 62】 該転写工程が、転写材を介して、転写装置を静電潜像担持体に当接することにより行われることを特徴とする請求項 56 乃至 61 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 63】 該加熱定着工程が、オフセット防止用液体の供給がない、或いは、定着器クリーナーを有しない加熱定着装置により行われることを特徴とする請求項 56 乃至 62 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 64】 該加熱定着工程が、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、且つ、フィルムを介して該加熱体に転写材を密着させる加圧部材により、トナ

一画像を転写材に加熱定着することを特徴とする請求項 56 乃至 63 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 65】 転写工程後、静電潜像担持体上の未転写の残留トナーをクリーニングして回収し、回収したトナーを現像手段に供給して再度現像工程に適用するトナーリユース機構を有することを特徴とする請求項 56 乃至 64 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 66】 該比率 $B:W$ が、 $0:100 \sim 60:40$ であることを特徴とする請求項 56 乃至 65 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 67】 該比率 $B:W$ が、 $0:100 \sim 40:60$ であることを特徴とする請求項 56 乃至 65 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 68】 該トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ の値が $100 \sim 160$ であり、形状係数 $SF-2$ の値が $100 \sim 140$ であることを特徴とする請求項 56 乃至 67 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 69】 該トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ の値が $100 \sim 140$ であり、形状係数 $SF-2$ の値が $100 \sim 120$ であることを特徴とする請求項 56 乃至 67 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 70】 該トナー粒子は、形状係数 $SF-2$ を形状係数 $SF-1$ で除した値 $(SF-2)/(SF-1)$ が 1.0 以下であることを特徴とする請求項 56 乃至 69 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 71】 該着色剤が、カーボンブラックであることを特徴とする請求項 56 乃至 70 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 72】 該トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量が、トナー粒子の重量を基準として 500 ppm 以下であることを特徴とする請求項 56 乃至 71 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 73】 該トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量が、トナー粒子の重量を基準として 200 ppm 以下であることを特徴とする請求項 56 乃至 71 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 74】 該トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量が、トナー粒子の重量を基準として 100 ppm 以下であることを特徴とする請求項 56 乃至 71 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 75】 外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行なう帯電工程；帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する静電荷像形成工程；現像剤担持体に担持されたトナーで、該静電荷像を現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程；静電潜像担持体上の該トナー像を中間転写体に転写する第 1 の転写工程；該中間転写体上のトナー像を記録材に転写する第 2 の転写工程；記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程；を少なくとも有する画像形成方法において、

該トナーが、結着樹脂、着色剤及びワックス成分を少なくとも含有するトナー粒子を有しており、

透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて該トナー粒子の断面層面を観察した時に、該ワックス成分が結着樹脂中において粒状に分散しており、且つ、結着樹脂中に存在する着色剤の投影面積 (B) とワックス成分中に存在する着色剤の投影面積 (W) との比率 $B:W$ が $0:100 \sim 80:20$ であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 76】 該現像工程において、現像領域における現像剤担持体表面の移動速度が、静電潜像担持体表面の移動速度に対し、 $1.05 \sim 3$ 倍の速度であり、該現像剤担持体の表面粗度 $Ra (\mu m)$ が 1.5 以下であることを特徴とする請求項 75 に記載の画像形成方法。

【請求項 77】 該現像剤担持体と対向して強磁性金属ブレードを微小間隔をもって配することを特徴とする請求項 75 又は 76 に記載の画像形成方法。

【請求項 78】 該現像剤担持体と対向して弾性体からなるブレードを当接することを特徴とする請求項 75 又は 76 に記載の画像形成方法。

【請求項 79】 該静電潜像担持体と該現像剤担持体とがある一定の間隙を有し、交互電界を印加しながら現像することを特徴とする請求項 75 乃至 78 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 80】 該帯電工程が、帯電部材を静電潜像担持体に接触させて、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体を帯電することを特徴とする請求項 75 乃至 79 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 81】 該転写工程が、転写材を介して、転写装置を中間転写体に当接することにより行われることを特徴とする請求項 75 乃至 80 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 82】 該加熱定着工程が、オフセット防止用液体の供給がない、或いは、定着器クリーナーを有しない加熱定着装置により行われることを特徴とする請求項 75 乃至 81 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 83】 該加熱定着工程が、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、且つ、フィルムを介して該加熱体に転写材を密着させる加圧部材により、トナー画像を転写材に加熱定着することを特徴とする請求項 75 乃至 82 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 84】 転写工程後、静電潜像担持体上の未転写の残留トナーをクリーニングして回収し、回収したトナーを現像手段に供給して再度現像工程に適用するトナーリユース機構を有することを特徴とする請求項 75 乃至 83 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 85】 該比率 $B:W$ が、 $0:100 \sim 60:40$ であることを特徴とする請求項 75 乃至 84 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 86】 該比率 $B:W$ が、 $0:100 \sim 40:60$ であることを特徴とする請求項 75 乃至 84 のい

れかに記載の画像形成方法。

【請求項 87】 該トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ の値が $100 \sim 160$ であり、形状係数 $SF-2$ の値が $100 \sim 140$ であることを特徴とする請求項 75 乃至 86 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 88】 該トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ の値が $100 \sim 140$ であり、形状係数 $SF-2$ の値が $100 \sim 120$ であることを特徴とする請求項 75 乃至 86 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 89】 該トナー粒子は、形状係数 $SF-2$ を形状係数 $SF-1$ で除した値 $(SF-2)/(SF-1)$ が 1.0 以下であることを特徴とする請求項 75 乃至 88 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 90】 該着色剤が、カーボンブラックであることを特徴とする請求項 75 乃至 89 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 91】 該トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量が、トナー粒子の重量を基準として 500 ppm 以下であることを特徴とする請求項 75 乃至 90 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 92】 該トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量が、トナー粒子の重量を基準として 200 ppm 以下であることを特徴とする請求項 75 乃至 90 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 93】 該トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量が、トナー粒子の重量を基準として 100 ppm 以下であることを特徴とする請求項 75 乃至 90 のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法などを利用した記録方法に用いられるトナー、及び、該トナーを用いた画像形成方法に関するものである。詳しくは、複写機、プリンター、ファクシミリ、プロッター等に利用し得る画像記録装置に用いられるトナー、及び、該トナーを用いた画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第 2,297,691 号明細書、特公昭 42-23910 号公報および特公昭 43-24748 号公報等に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて直接的あるいは間接的手段を用い、紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、加圧、あるいは溶剤蒸気などにより定着し複写物等を得るものであり、そして感光体上に転写せずに残った未転写トナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】また、一般的なフルカラー画像を形成する方法の一例について説明すると、感光体ドラムの感光体（静電潜像担持体）を一次帯電器によって均一に帯電し、原稿のマゼンタ画像信号にて変調されたレーザー光により画像露光を行い、感光体ドラム上に静電潜像を形成し、マゼンタトナーを保有するマゼンタ現像器により該静電潜像の現像を行い、マゼンタトナー画像を形成する。ついで搬送されてきた転写材に転写帯電器によって前記の感光体ドラムに現像されたマゼンタトナー画像を直接的、あるいは間接的手段を用い転写する。

【0004】一方、前記の静電潜像の現像を行った後の感光体ドラムは、除電用帯電器により除電し、クリーニング手段によってクリーニングを行った後、再び一次帯電器によって帯電し、同様にシアントナー画像の形成及び前記のマゼンタトナー画像を転写した転写材へのシアントナー画像の形成を行い、更にイエロー色、ブラック色と順次同様に行って、4色のトナー画像を転写材に転写する。該4色のトナー画像を有する転写材を定着ローラにより熱及び圧力の作用で定着することによりフルカラー画像を形成する。

【0005】近年このような装置は、単なるオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機というだけでなく、コンピューターの出力としてのレーザービームプリンター（LBP）、あるいは個人向けのパーソナルコピー（PC）という分野で使われ始めた。

【0006】また、このようなLBPやPCに代表される分野以外にも、基本エンジンを応用した普通紙ファックスへの展開も急激に発展を遂げつつある。

【0007】そのため、より小型、より軽量そしてより高速、より高画質、より高信頼性が厳しく追及されてきており、機械は種々の点でよりシンプルな要素で構成されるようになってきている。その結果、トナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できなければ、より優れた機械が成り立たなくなっている。また、近年多様な複写のニーズに伴い、カラー複写に対する需要も急増しており、オリジナルカラー画像をより忠実に複写するため、さらに一層の高画質、高解像度等が望まれている。さらに、両面のオリジナルカラー原稿の複写に対する要求も高まってきている。

【0008】これらの観点より、該カラーの画像形成方法に使用されるトナーは、これに加熱した際の熔融性および混色性が良いことが必要であり、軟化点が低く、かつ熔融粘度の低いシャープメルト性の高いトナーを使用することが好ましい。

【0009】すなわち、係るシャープメルトトナーを使用することにより、複写物の色再現範囲を広め、原稿像に忠実なカラーコピーを得ることができる。

【0010】しかしながら、このようなシャープメルト性の高いカラートナーは、一般に定着ローラとの親和性が高く、定着時に定着ローラにオフセットしやすい傾向

にある。

【0011】特にカラー画像形成装置における定着装置の場合、転写材上にマゼンタ、シアン、イエロー、ブラックと複数層のトナー層が形成されるため、トナー層厚の増大から特にオフセットが発生しやすい傾向にある。

【0012】従来定着ローラ表面にトナーを付着させない目的で、例えば、ローラ表面をシリコンゴムやフッ素系樹脂などの、トナーに対して離型性に優れた材料で被覆し、さらにその表面にオフセット防止、および、ローラ表面の疲労を防止するためにシリコンオイル、フッ素オイルのごとき離型性の高い液体の薄膜でローラ表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するために装置が必要なため、定着装置が複雑になること等の問題を有していることはもちろんのこと、このオイル塗布が定着ローラを構成している層間の剥離を起こし結果的に定着ローラの短寿命化を促進するという弊害がつきまとう。

【0013】そこで、シリコンオイルの供給装置などを用いなく、かわりにトナー中から加熱時にオフセット防止液体を供給しようという考えから、トナー中に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなどの離型剤を添加する方法が提案されている。

【0014】トナー中に離型剤としてワックスを含有させることは、例えば特公昭52-3304号公報、特公昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報等に技術が開示されている。

【0015】また、特開平3-50559号公報、特開平2-79860号公報、特開平1-109359号公報、特開昭62-14166号公報、特開昭61-273554号公報、特開昭61-94062号公報、特開昭61-138259号公報、特開昭60-252361号公報、特開昭60-252360号公報、特開昭60-217366号公報などにワックス類を含有させる技術が開示されている。

【0016】ワックス類は、トナーの低温時や高温時の耐オフセット性の向上や、低温時の定着性の向上のために用いられているが、反面、耐ブロッキング性を悪化させたり、複写機等の機内昇温などによって熱にさらされたり、また長時間トナーを放置した際にワックスがトナー表面にマイグレーションして現像性が悪化したりする。

【0017】こうした問題に対して、新規トナーの開発にかかる期待は大なるものであった。

【0018】上記の課題に対して懸濁重合法トナーが提案されている（特公昭36-10231号公報）。この懸濁重合法においては重合性単量体および着色剤（さらに必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有す

る連続相（例えば水相）中に適当な攪拌機を用いて分散し同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得るものである。

【0019】この懸濁重合法では、水のごとき極性の大きな分散媒中で単量体組成物の液滴を生成せしめるため、単量体組成物に含まれる極性基を有する成分は水相との界面である表層部に存在しやすく、非極性の成分は表層部に存在しないという、いわゆるコア／シェル構造を形成することができる。即ち、重合法によるトナーは、離型剤であるワックス成分の内包化により、低温定着性、耐ブロッキング性と耐久性、耐高温オフセット性という相反する性能を両立することが可能となり、かつ定着ローラにオイル等の離型剤を塗布することなく、高温オフセットを防止することが可能である。

【0020】特開平6-194877号公報には、結着樹脂のマトリックス中に、結晶性の（メタ）アクリル酸エステルポリマーを複数のドメインとして形成させ、かつ、さらにこのドメイン中に結着樹脂が複数のドメインを形成して存在し、海－島－海構造を有するトナーが開示されている。該公報に従って重量平均分子量35000～500000の比較的熔融粘度の高い結晶性ポリ

（メタ）アクリル酸ベヘニルを高温オフセット防止剤として用いることにより、耐高温オフセット性の優れたトナーを得ることができる。しかし、使用する該結晶性ポリ（メタ）アクリル酸ベヘニルの熔融粘度が高すぎるために低温定着性が悪く、更なる改良が必要である。また、該高温オフセット防止剤は結晶性であるため、例えばOHPヘブリントアウトした際の光透過性が悪くフルカラートナーへの適用は困難である。

【0021】また海－島－海構造を有するトナーであっても、トナー中の残留モノマー量が多い場合には、長時間トナーを放置した際に、ワックス成分中の樹脂がワックスと相溶化してしまい、海－島－海構造がくずれるため、海－島－海構造を有することによる効果が十分に得られなくなったり、トナー粒子の機械的強度の低下が生じやすいものである。

【0022】ところで、トナー粒子中には着色剤である各種の顔料、染料が必須成分として含まれているが、これらの着色剤は吸湿性を有しているものが多く、結果として環境安定性に問題を生じる場合がある。この問題に対する改善方法として、特開昭63-19663号公報には、表面に露出したカーボンブラックの量を抑制した球形トナーが、また、特開平5-289396号公報には、分散助剤の存在下熱可塑性のマトリックス樹脂中に着色剤が分散したドメイン樹脂を微細に分散させることにより、着色剤のトナー表面への露出を防止したイエロー、マゼンタ、シアンの各着色剤を含有するフルカラー用トナーが開示されている。これらの公報に従えば、吸湿性を有する着色剤のトナー表面への露出を抑制することで、環境湿度によらず帯電特性が安定したトナーを得

ることができる。しかし、特開昭63-19663号公報に記載されているトナーの場合には画像の黒色度が不十分であり、また、特開平5-289396号公報に記載されているトナーの場合には、十分な低温定着性を有しているとは言い難い。

【0023】従来、フルカラー複写機においては、4つの感光体とベルト状転写ベルトを用い、各感光体上に形成された静電潜像をシアン、マゼンタ、イエローおよびブラックトナーを用いて現像後、感光体とベルト転写体間に転写材を搬送しストレートパス間で転写後、フルカラー画像を形成せしめる方法や、感光体に対向せしめた転写体表面に静電気力やグリッパー等の機械的作用により転写材を巻き付け、現像-転写工程を4回実施することで結果的にフルカラー画像を得る方法等が一般的に利用されている。

【0024】また、近年フルカラー用複写材として通常の紙やオーバーヘッドプロジェクター用フィルム（OHP）以外に厚紙やカード、葉書等小サイズ紙等への多様なマテリアル展開の必要性が増してきている。上記の4つの感光体を用いる方法においては、転写材がストレートに搬送するため多様な転写材への適用範囲は広いが、複数のトナー像を正確に所定の転写材の位置に重ね合わせる必要があり、少しのレジストレーションの相違によっても高画質の画像を再現性よく得ることが困難で、転写材の搬送機構が複雑化し、信頼性の低下、部品点数の増加を招くという問題がある。また、転写材を転写体表面に吸着させ巻き付ける方法で秤量の大きな厚紙を用いる際には、転写材のコシの強さで転写材の後端が密着不良を起こし、結果的に転写に基づく画像欠陥を起こし好ましくない。小サイズ紙に対しても同様に画像欠陥が発生する場合がある。

【0025】ドラム形状の中間転写体を用いるフルカラー画像装置は、米国特許第5,187,526号明細書や特開平4-16426号公報等で既に知られている。米国特許第5,187,526号明細書においては、ポリウレタンを基材とする表層からなる中間転写ローラの体積固有抵抗値が、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であり、同様の表面層から構成された転写ローラの体積固有抵抗値が、 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上とすることで高画質を得ることができることと記載されている。しかしながら、この様な系においては、転写材へのトナーの転写時に十分なトナーへの転写電荷量を与えるためには、高出力電界が必要となるため導電性付与材を分散せしめたポリウレタンから構成された表層が、局所的にブレイクダウンを起こし、トナー乗り量の少ないハーフトーン画像において顕著な画像乱れが発生し好ましくない。さらにこの様な高電圧の印加は、相対湿度が60%RHを上回る高湿度下の環境においては、転写材の低抵抗化に伴い転写電流が漏洩して転写不良を起こしやすく、一方、相対湿度が40%RH以下の低湿度環境下においても転写材の不均一抵抗ムラ

に基づく転写不良の原因となる場合がある。

【0026】中間転写体を用いる構成とトナーとの関係を記載しているものとして、特開昭59-15739号公報および特開昭59-5046号公報がある。しかしながら、該公報においては、粘着性の中間転写体を用い $10 \mu\text{m}$ 以下のトナーを効率よく転写せしめることしか述べられていない。通常中間転写体を用いる系においては、トナーの顕色像を感光体から中間転写体に一旦転写後、さらに中間転写体から転写材上に再度転写することが必要であり、従来の上記方法と比べトナーの転写効率を従来以上に高める必要がある。特に複数のトナー像を現像後転写せしめるフルカラー複写機を用いた場合には、白黒複写機に用いられる一色の黒トナーの場合と比較し感光体上のトナー量が増加し、単に従来のトナーを用いただけでは転写効率を向上させることが困難である。さらに通常のトナーを用いた場合には、感光体や中間転写体とクリーニング部材との間、および/または、感光体と中間転写体間でのズリ力や摺擦力のために感光体表面や中間転写体表面にトナーの融着やフィルミング等が発生して転写効率の悪化や、フルカラーにおいては4色のトナー像が均一に転写されないことから色ムラやカラーバランスの面で問題が生じやすく、高画質のフルカラー画像を安定して出力することが困難であった。

【0027】また、通常のフルカラー複写機に搭載されるトナーとしては、定着工程で各カラートナーが充分混色することが必要で、このことにより色再現性の向上やOHP画像の透明性が重要であり、黒トナーと比べカラートナーは、一般的にシャープメルトで低分子量の樹脂を使用することが好ましい。また、通常の黒トナーには、定着時の耐高温オフセット性を向上させるためにポリエチレンワックスやポリプロピレンワックスに代表される比較的結晶性の高い離型剤が用いられている。しかしながら、フルカラートナーにおいては、この離型剤の結晶性のためOHPのトナー画像は、出力した際著しく透明性が阻害される。このため、通常カラートナー構成成分として離型剤を添加せずに加熱定着ローラヘシリコンオイル等を均一塗布せしめることで、結果的に耐高温オフセット性の向上を図っている。しかしながら、この様にして得られたトナー定着像を有する転写材は、その表面に余分のシリコンオイル等が付着しているため、ユーザーが使用する際不快感を生じ好ましくない。このように当接部分の多い中間転写体を用いたフルカラー画像形成には、現状困難な問題が多い。特開昭59-15739号公報および特開昭59-5046号公報には、この点に関するトナーまたは中間転写体への工夫は提案されていない。

【0028】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低温定着性および保存安定性が良好で、かつ、耐久性の優れ

たトナー、および該トナーを用いた画像形成方法を提供するものである。

【0029】本発明の目的は、画像の色味が良好で、且つ、グロスが適性なトナー、および該トナーを用いた画像形成方法を提供するものである。

【0030】

【課題を解決するための手段および作用】本願第1の発明は、結着樹脂、着色剤及びワックス成分を少なくとも含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて該トナー粒子の断層面を観察した時に、該ワックス成分が結着樹脂中において粒状に分散しており、且つ、樹脂成分が、該ワックス成分中において粒状に分散しており、該トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量が、トナー粒子の重量を基準として500ppm以下であることを特徴とするトナーに関する。

【0031】また本願第2の発明は、結着樹脂、着色剤及びワックス成分を少なくとも含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて該トナー粒子の断層面を観察した時に、該ワックス成分が結着樹脂中において粒状に分散しており、且つ、結着樹脂中に存在する着色剤の投影面積（B）とワックス成分中に存在する着色剤の投影面積（W）との比率 B：Wが0：100～80：20であることを特徴とするトナーに関する。

【0032】さらに本発明は、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行なう帯電工程；帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する静電荷像形成工程；現像剤担持体に担持されたトナーで、該静電荷像を現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程；静電潜像担持体上の該トナー像を記録材に転写する転写工程；記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程；を少なくとも有する画像形成方法において、上述の本願第1の発明のトナー、又は、本願第2の発明のトナーを用いることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0033】さらに本発明は、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行なう帯電工程；帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する静電荷像形成工程；現像剤担持体に担持されたトナーで、該静電荷像を現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程；静電潜像担持体上の該トナー像を中間転写体に転写する第1の転写工程；該中間転写体上のトナー像を記録材に転写する第2の転写工程；記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程；を少なくとも有する画像形成方法において、上述の本願第1の発明のトナー、又は、本願第2の発明のトナーを用いることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0034】本発明者らは、鋭意検討の結果、結着樹脂中に粒状に分散しているワックス成分中に、更に樹脂成

分を分散させて、海一島一海構造とし、且つ、トナー粒子中に含有させている不純物の量を500ppm以下とすることにより、極めて低温定着性及び保存安定性が良好で、かつ、耐久性の優れたトナーが得られることを見出し、本願第1の発明を完成するに至った。

【0035】また本発明者らは、結着樹脂中に粒状に分散しているワックス成分中に存在する着色剤量と、結着樹脂中に存在する着色剤量との割合を特定することにより、極めて色味が良好で、且つ、グロスが適性なトナーが得られることを見出し、本願第2の発明を完成するに至った。

【0036】

【発明の実施の形態】本願第1の発明によるトナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックス成分から構成されている。本発明にかかるトナーを透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて断層面の観察を行なうと、ワックス成分が結着樹脂中において粒状に分散しており、且つ、樹脂成分が該ワックス成分中に分散しているという特徴がある。

【0037】上記の如く、ワックス成分中に樹脂成分を分散させた特殊な構造とすることにより、定着時にワックス成分と共に該ワックス成分中に分散されていた樹脂成分が、周りに存在するワックス成分の影響を受けて速やかに溶融されて転写材に広がり、極めて低温定着性が良好なものとなる。海一島一海構造を有しているトナーは、樹脂成分とワックス成分との接触面積が特に大きくなるため、ワックス成分の影響が大きくなり、低温定着性が向上するものと思われる。また同時に、ワックス成分中に一部の結着樹脂が分散することにより、低温定着性を維持しつつトナー粒子全体の機械的強度が増し、トナーの劣化や画像形成装置への汚染を防止できただけでなく、良好な帯電性が維持され、ドット再現性に優れたトナー画像を長期にわたって形成することが可能となる。

【0038】更に本願第1の発明のトナーは、ワックス成分が、結着樹脂中に粒状に分散して内包されているため、優れた耐ブロッキング性を有しつつ、定着性や現像性に関しても優れたものである。

【0039】本願第1の発明のトナーは、含有している残留モノマーの量がトナー粒子の重量基準で500ppm以下である。好ましくは200ppm以下であり、特に好ましくは100ppm以下である。トナー粒子に含有されている残留モノマーの量が500ppm以下であると、ワックス成分と該ワックス成分中に分散している樹脂成分とが相溶化することがなく、明確に相分離して存在するために、海一島一海構造の効果が顕著なものとなる。トナー粒子に含有される残留モノマーの量が、500ppmを超える場合には、ワックス成分と該ワックス成分中に分散している樹脂成分が相溶化してしまうため、トナー粒子の機械的強度が低下し、十分な耐久性が

得られにくいという問題や、トナーの定着時にモノマー臭が発生し、使用者に不快感を与えるという問題、更にはトナーの帯電性や耐ブロッキング性に関しても問題が生じやすい。

【0040】本発明において残留モノマーは、後述する結着樹脂の製造や直接重合法によりトナーを製造する際の未反応モノマーである。

【0041】トナー中の残留モノマーを低減する方法としては、公知の方法を適用することが可能で、例えば結着樹脂の製造や直接重合法によりトナーを製造する際に開始剤の添加方法や反応温度をコントロールすることで残留モノマーを抑制したり、重合後に蒸留を行うことで残留モノマーを除去することができる。また、粉碎法によりトナーを製造する場合には、ニーダー等により原材料を加熱混練する際に減圧して除去したり、重合法によりトナーを製造する際にはスプレードライ等の利用により比較的効率良く残留モノマーを除去することができる。特に懸濁重合法によりトナーを製造する場合にはトナー粒子を加熱乾燥する際にも除去することが可能である。

【0042】本発明において、トナー粒子中の残留モノマーの定量方法については、ガスクロマトグラフィー（GC）を用いる方法等の公知の方法を適用することができる。

【0043】トナー中の残留モノマーをGCを用いて定量する場合の具体例を以下に記す。

【0044】＜GCの測定条件＞

装置 : GC-14A（島津製作所社製）

カラム : 溶融シリカキャピラリカラム（J&W SCIENTIFIC社製；サイズ…3.0m×0.249mm、液相…DBWAX、膜厚…0.25μm）

試料 : 2.55mgのDMFを内部標準とし、100mlのアセトンを加えて内部標準品入り溶媒をつくる。次に現像剤400mgを上記溶媒で10mlの溶液とする。30分間超音波振とう機にかけた後、1時間放置する。次に0.5μmのフィルターで濾過する。打ち込み試料量は4μlとする。

検出器 : FID（スプリット比…1:20）

キャリアガス : N₂ガス

オープン温度 : 70℃→220℃（70℃で2分待機後、5℃/分の割合で昇温）

注入口温度 : 200℃

検出器温度 : 200℃

検量線の作成 : サンプル溶液と同様のDMF、アセトン溶液に対象となるモノマーを加えた標準サンプルについて同様にガスクロマトグラフ測定し、モノマーと内部標準品DMFの重量比/面積比を求める。

【0045】本発明において、「結着樹脂中にワックス成分が粒状に分散した状態」というのは、以下のように定義される。後述するトナー粒子の平均粒径の測定方法

により測定されるトナー粒子の重量平均粒径（D₄）に対し、 $D_4 \times 0.9 \sim D_4 \times 1.1$ の長径を有しており、ワックスの存在が確認できる断層面を、透過型電子顕微鏡（TEM）の画像上で10ヶ所選び出す。そして、各トナー粒子の断層面の長径Rと、長径Rであるトナー粒子の断層面中に存在しているワックス成分に起因する相分離構造の中で、最も大きいものの長径rを計測し、 r/R の平均値を求める。 r/R の平均値が $0.10 \leq r/R \leq 0.95$ を満たす分散状態にある場合、結着樹脂中にワックス成分が粒状に分散しているものとする。更に、 r/R の平均値が $0.15 \leq r/R \leq 0.90$ 、特には $0.25 \leq r/R \leq 0.90$ を満たす分散状態にある場合、良好な耐ブロッキング性と低温定着性が得られるために好ましい。

【0046】また本発明において、「ワックス成分中に樹脂成分が粒状に分散した状態」というのは、以下のように定義される。上記の r/R の測定に用いた長径rを有するワックス成分それぞれにおいて、長径rを有しているワックス成分中に存在している樹脂成分に起因する相分離構造の中で、最も大きいものの長径aを計測し、 a/r の平均値を求める。 a/r の平均値が $0.05 \leq a/r \leq 0.70$ を満たす分散状態にある場合、ワックス成分中に樹脂成分が粒状に分散しているものとする。好ましくは $0.10 \leq a/r \leq 0.50$ の範囲になることが良い。

【0047】一方、本願第2の発明のトナーは、以下のような特徴を有するものである。結着樹脂中に粒状にワックス成分が分散しているという構造を有するトナー粒子において、該ワックス成分中に存在する着色剤と、結着樹脂中に存在する着色剤とが、特定の比率で存在している。

【0048】着色剤がワックス成分中に取り込まれた構造とすることにより、定着時のトナーの溶融の際にワックスとともにワックス中に分散された着色剤が速やかに広がり、極めて色味が良好で、適正なグロスの画像を得ることができる。また、同時に、トナーの劣化や着色剤による画像形成装置への汚染を防止できるだけでなく、例えば着色剤がカーボンブラックの様に吸湿性を有する場合には、着色剤に起因するトナー帯電性の環境変動なども防止することができ、結果として良好な帯電性が維持され、再現性に優れたトナー画像を長期にわたり形成することが可能となる。

【0049】本発明においては、結着樹脂中に存在する着色剤の投影面積（B）とワックス成分中に存在する着色剤の投影面積（W）との比率B:Wは0:100~80:20の範囲であり、より好ましくは0:100~60:40、さらに好ましくは0:100~40:60の範囲である。結着樹脂中とワックス成分中に存在する着色剤の投影面積比率B:Wが0:100~80:20の範囲を超えた場合には、良好な画像の色味、適度なグロ

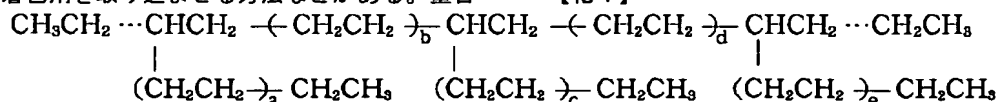
ス、良好な環境安定性が発現しない。また、着色剤粒子全てがワックス中に分散され、結着樹脂中とワックス成分中に存在する着色剤の投影面積比率 $B:W$ が $0:100$ となっても問題は無いが、多少結着樹脂中に着色剤粒子が分散している方が色味に特に優れた画像が得られる場合がある。

【0050】着色剤の投影面積比率は以下の様にして求められる。

【0051】まずトナーの重量平均粒子径を測定する。例えば測定装置としてはコールターカウンター T A - I I 型（コールター社製）を用い、個数分布および重量分布を出力するインターフェース（日科機製）およびパーソナルコンピューターを接続し、電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて約 1% NaCl 水溶液を調製する。例えば I S O T O N I I （コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては前記電界水溶液 10~150ml 中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を 0.1~5ml 加え、さらに測定試料を 2~20mg 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散機で約 1~3 分間分散処理を行い、前記コールターカウンター T A - I I 型により、アパーチャーとして例えば $100\mu\text{m}$ アパーチャーを用い、個数を基準として $2\sim40\mu\text{m}$ の粒子の粒度分布を測定して、それから重量平均粒子径を算出する。

【0052】結着樹脂中とワックス成分中に存在する着色剤の投影面積比率は、以下の様にして測定する。トナー粒子の重量平均粒径 (D_4) に対し、 $D_4 \times 0.9 \sim D_4 \times 1.1$ の長径を有しており、トナー粒子の断層面の長径を R 、長径 R であるトナー粒子の断層面中に存在しているワックス成分に起因する相分離構造の中で、最も大きいものの長径を r としたとき、 r/R が $0.10 \leq r/R \leq 0.95$ となるトナー粒子の断層面を透過型電子顕微鏡の画像上で 20ヶ所選び出す。この断層面を画像解析装置で解析することにより、結着樹脂中の着色剤の投影面積とワックス成分中の着色剤の投影面積を測定し、平均を求めてこれらの投影面積比率を算出する。

【0053】本発明において、着色剤をワックス成分中に積極的に分散させるためには様々な方法が採用できる。例えば、着色剤と親和性が高いワックス成分を用い、溶融混練工程でワックス成分中に着色剤を取り込ませる方法、着色剤と親和性が高いワックス成分を用いて重合法によりトナー粒子を製造し、重合と同時にワックス成分中に着色剤を取り込ませる方法などがある。重合



（式中、 a 、 b 、 c 、 d 及び e は 1 以上の正数を示す。）

法を用いてトナー粒子を製造する場合には、ワックス成分と結着樹脂の比率を比較的自由に変えることができ、特に好ましい方法である。

【0054】本願第 1 及び第 2 の発明のトナー粒子の断層面の観察は以下の方法により行なうことができる。

【0055】断層面を観察する具体的な方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を十分分散させた後、 40°C の雰囲気下で 2 日間硬化させ得られた硬化物を四三酸化ルテニウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたマイクロームを用い薄片状のサンプルを切り出して透過型電子顕微鏡 (TEM) を用い 1 万~10 万倍の拡大倍率でトナーの断層面を観察する。本発明においては、用いる結着樹脂、ワックス成分及び樹脂成分との若干の結晶化度の違いを利用して海一島一海構造の確認を行っているため、材料間のコントラストを付けるため四三酸化ルテニウム染色法を用いることが好ましい。

【0056】以下に本願第 1 及び第 2 の発明のトナーを構成する成分及び該トナーの物性を示す。

【0057】本発明に用いられるワックス成分としては、重量平均分子量が $500 \sim 30000$ であることが必須であり、より好ましくは $500 \sim 25000$ 、さらに好ましくは $500 \sim 20000$ である。重量平均分子量が 30000 を超えてしまうと、ワックス成分の溶融粘度が高くなりすぎるため、低温定着性が悪化する。また、 500 よりも小さいと、帯電特性や保存安定性が悪化する。

【0058】本発明に用いられるワックス成分としては、様々なものが使用できるが、例えばパラフィンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロブシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体であり、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。その他、高級脂肪酸およびその金属塩、高級脂肪族アルコール、高級脂肪族エステル、脂肪族アミドワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクタムが挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2 種以上を併用しても良い。特に好ましいワックスは、下記に示す如き構造を有する長鎖分岐を有するポリアルキレンワックスである。

【0059】

【化 1】

【0060】これらのワックス成分は、示差走査熱量計により測定される DSC 曲線において、昇温時に $40 \sim$

130℃の領域に最大吸熱ピークを有する。上記温度領域に最大吸熱ピークを有することにより、低温定着に大きく貢献しつつ、離型性をも効果的に発現する。該最大吸熱ピークが40℃未満であるとワックス成分の自己凝集力が弱くなり、結果として耐高温オフセット性が悪化するとともに、グロスが高くなりすぎる。一方、該最大吸熱ピークが130℃を超えると定着温度が高くなるとともに、定着画像表面を適度に平滑化せしめることが困難となるため、特にカラートナーに用いた場合には混色性低下の点から好ましくない。さらに、水系媒体中で造粒／重合を行い重合方法により直接トナーを得る場合、該最大吸熱ピーク温度が高いと主に造粒中にワックス成分が析出する等の問題を生じ好ましくない。

【0061】本発明においては、これらのワックス成分の添加量は特に限定されないが、トナーに対して0.5～30重量%の範囲が好ましい。

【0062】本発明で用いられるワックス成分の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される。具体的なGPCの測定方法としては、ワックス、またはトナー100mgをテトラヒドロフラン20mlに室温で24時間かけて溶融した溶液を、ポア径が0.2μmの耐溶剤性メンブランフィルターで濾過してサンプル溶液とし、以下の条件で測定する。

【0063】装置：高速GPC HLC8120 GPC（東ソー社製）

カラム：Shodex KF-801、802、803、804、805、806、807の7連（昭和電工社製）

溶離液：テトラヒドロフラン

流速：1.0ml/min

オープン温度：40.0℃

【0064】また、検量線の作成は、標準ポリスチレン樹脂（東ソー社製TSK スタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500）を用いて行う。

【0065】また、ワックス成分がTHFに不溶で上記のGPC分析ができない場合には、溶離液をTHFからo-ジクロロベンゼンの如き溶媒に変更し、オープン温度130～150℃程度で高温GPC分析を行うことにより、ワックス成分の重量平均分子量の測定が可能である。

【0066】さらに、トナー自体ではGPC分析が困難な場合には、テトラヒドロフラン、トルエンの如き溶剤でトナーを24時間ソックスレー抽出し、濾液をエバポレーターで濃縮後、前記のGPC分析を行えばよい。

【0067】なお、上記したGPC分析において、ワックス成分と結着樹脂の分子量領域が重なりワックス成分

の重量平均分子量の測定が困難な場合には、ワックス成分または結着樹脂のどちらか一方のみを溶解する有機溶媒を用いてワックス成分と結着樹脂を分離し、ワックス成分の重量平均分子量のGPC分析を行えばよい。

【0068】本発明に用いられる着色剤は、以下に示すイエロー着色剤、マゼンタ着色剤およびシアン着色剤が挙げられ、黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体、または以下に示すイエロー着色剤／マゼンタ着色剤／シアン着色剤を混合して黒色に調色されたものが利用される。

【0069】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. 1. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180が好適に用いられる。

【0070】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. 1. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48：2、48：3、48：4、57：1、81：1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0071】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物が利用できる。具体的には、C. 1. ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66が特に好適に利用できる。

【0072】これらの着色剤は、単独又は混合しさらには固溶体の状態で用いることができる。着色剤は、色相、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂成分100重量部に対し1～20重量部使用することが好ましい。

【0073】さらに本発明のトナーは、黒色着色剤として磁性材料を使用し、磁性トナーとしても使用し得る。この際使用することのできる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの如き酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドニウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物があげられる。

【0074】本発明に用いられる磁性体は、表面改質さ

れた磁性体であることがより好ましく、重合法トナーに用いる場合には、重合阻害のない物質である表面改質剤により、疎水化処理を施したものが好ましい。このような表面改質剤としては、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤を例示することができる。

【0075】これらの磁性体は平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度のものである。トナー粒子中に含有させる磁性体の量としては樹脂100重量部に対し20～200重量部、特に好ましくは40～150重量部である。また、10kエルステッド印加での磁気特性が保磁力(Hc)20～300エルステッド、飽和磁化(σ_s)50～200emu/g、残留磁化(σ_r)2～20emu/gの磁性体が好ましい。

【0076】本発明のトナーに用いられる荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナー粒子を直接重合法を用いて製造する場合には、重合阻害性が低く、水分分散媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。具体的な化合物としては、ネガ系荷電制御剤としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の如き芳香族カルボン酸の金属化合物、アゾ染料あるいはアゾ顔料の金属塩または金属錯体、スルホン酸又はカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーン等が挙げられる。ポジ系荷電制御剤として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が挙げられる。該荷電制御剤は樹脂100重量部に対し0.5～10重量部使用することが好ましい。しかしながら、本発明において荷電制御剤の添加は必須ではなく、二成分現像方法を用いた場合においては、キャリアとの摩擦帯電を利用し、非磁性一成分ブレードコーティング現像方法を用いた場合においては、ブレード部材やスリーブ部材との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー粒子中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【0077】本発明に係るトナー粒子は、画像解析装置で測定した形状係数SF-1の値が100～160、かつ、形状係数SF-2の値が100～140であることが好ましく、形状係数SF-1の値が100～140、かつ、形状係数SF-2の値が100～120であるとさらに好ましい。また、(SF-2)/(SF-1)の値が1.0以下であれば特に好ましい。

【0078】本発明において、形状係数を示すSF-1、SF-2とは、例えば日立製作所製FE-SEM(S-800)を用いた倍率500倍に拡大した粒子像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報をインターフェースを介して例えばニコレ社製画像解析装置(Luzex III)を導入し解析を行い、下記式により算出し得られた値を形状係数SF-1、SF-2と

定義する。

【0079】

【数1】

$$SF-1 = \frac{(MXLNG)^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

【式中、MXLNGはトナー粒子の絶対最大長を示し、AREAはトナー粒子の投影面積を示す。】

【0080】

【数2】

$$SF-2 = \frac{(PERI)^2}{AREA} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

【式中、PERIはトナー粒子の周長を示し、AREAはトナー粒子の投影面積を示す。】

【0081】形状係数SF-1はトナー粒子の丸さの度合いを示し、形状係数SF-2はトナー粒子の凹凸の度合いを示している。

【0082】形状係数SF-1が160を超えているようなトナー粒子の形状は、不定形であるため、トナーの帯電分布がブロードになりやすく、また、現像器内でトナー表面が摩擦を受けて劣化しやすいため、画像濃度の低下や画像カブリを引き起こしやすくなる。また、SF-1が160を超えるような場合には、転写時における転写効率が低くなりやすく、特に中間転写体を用いる画像形成装置においては、静電潜像担持体から中間転写体への転写、および、中間転写体から転写材への転写と二度の転写が行われるため、転写効率の低下がより顕著となる。

【0083】トナー粒子の形状係数SF-2の値が100～140であると、転写時の転写効率が高くなるため好ましい。トナー粒子のSF-2の値が140を超える場合には、トナー粒子の表面が滑らかでなく、多数の凹凸を有するようになり転写効率が低くなりやすい。また、(SF-2)/(SF-1)の値が1.0を超えるような場合も、転写効率が低下しやすいため、好ましくない。特に中間転写体を用いる画像形成装置においては、転写効率の低下がより顕著になる。

【0084】転写効率に関する問題は、複数のトナー像を用いて画像形成を行うフルカラー複写機を用いた場合に特に顕著となる。フルカラー画像の形成においては、4色のトナー像が均一に転写されにくいため、色ムラが無く、カラーバランスに優れた画像を安定して得るためには、SF-1とSF-2のコントロールが必要となる。

【0085】さらに、不定形のトナーを用いた場合には、感光体とクリーニング部材との間、中間転写体とクリーニング部材との間、静電潜像担持体表面、中間転写体表面などに、トナーの融着やフィルミングが発生して、画像形成装置とのマッチングに支障をきたす場合もある。

【0086】さらに微小な潜像ドットを忠実に現像する

ために、トナー粒子は重量平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $4\sim 10\mu\text{m}$ 、更には $4\sim 8\mu\text{m}$ である。また、個数分布における変動係数(A)は35%以下であることが好ましい。トナー粒子の重量平均粒径が $10\mu\text{m}$ を超える場合には、静電潜像担持体、中間転写体の如き部材へのトナー粒子の融着が生じやすくなる。重量平均粒径が $4\mu\text{m}$ 未満のトナー粒子においては、静電潜像担持体や中間転写体の表面に強く付着しやすく、転写効率の低下が生じやすい。またトナー粒子の変動係数(A)が35%を超えるような場合には、上記の如き問題を生じるトナー粒子を多く含むようになるため好ましくない。

【0087】トナー粒子の粒度分布は種々の方法によって測定できる。本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

【0088】例えば測定装置としてはコールターカウンターTAA-11型(コールター社製)を用い、個数分布および重量分布を出力するインターフェース(日科機製)およびパーソナルコンピュータを接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて約1%NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON 11(コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては前記電解水溶液 $100\sim 150\text{ml}$ 中に分散剤として界面活性剤(好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩)を $0.1\sim 5\text{ml}$ 加え、さらに測定試料を $2\sim 20\text{mg}$ 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 $1\sim 3$ 分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTAA-11型により、アパーチャーとして例えば $100\mu\text{m}$ アパーチャーを用い、個数を基準として $2\sim 40\mu\text{m}$ の粒子の粒度分布を測定して、それから本発明に係る値を求めた。

【0089】トナー粒子の個数分布における変動係数Aは下記式から算出される。

【0090】変動係数 $A = (S/D1) \times 100$

[式中、Sはトナー粒子の個数分布における標準偏差値を示し、D1はトナー粒子の個数平均径(μm)を示す。]

【0091】本発明のトナーに用いられる結着樹脂としては、一般的に用いられるビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、又は、これらの混合物が用いられる。

【0092】本発明で用いられる結着樹脂のGPC分子量 200 乃至 2000 の成分は、トナー粒子を基準として10重量%以下であることが好ましい。これよりも結着樹脂の低分子量成分が増えると、トナーの帯電特性、保存安定性が低下することがあり、場合により耐高温オフセット性も悪化することがある。従って、より好ましくは結着樹脂のGPC分子量 200 乃至 2000 の成分は、トナー粒子を基準として5重量%以下である。

【0093】尚、結着樹脂の分子量の測定は、前述したワックス成分の分子量の測定と同様の方法で求めることができるが、必要に応じて核磁気共鳴スペクトル($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$)、赤外吸収スペクトル(IR)、ラマンスペクトル、紫外吸収スペクトル(UV)、質量スペクトル(MS)等のスペクトル分析、元素分析、ガスクロマトグラフィー(GC)、液体クロマトグラフィー(HPLC)、その他の化学分析法を用いることにより測定することができる。

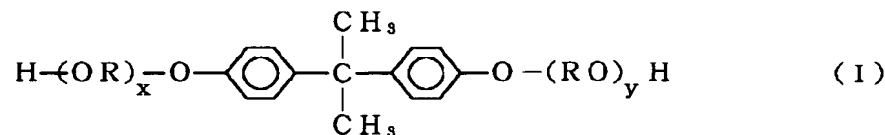
【0094】ポリエステル樹脂について以下に説明する。

【0095】ポリエステル樹脂は、全成分中 $45\sim 55\text{mol}\%$ がアルコール成分であり、 $55\sim 45\text{mol}\%$ が酸成分であることが好ましい。

【0096】アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、また式(I)で表わされるビスフェノール誘導体；

【0097】

【化2】

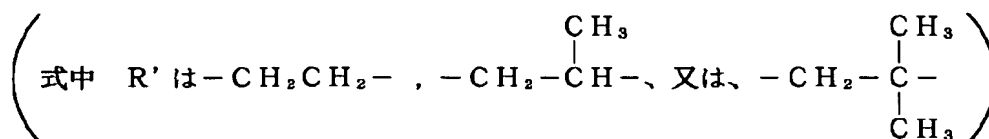
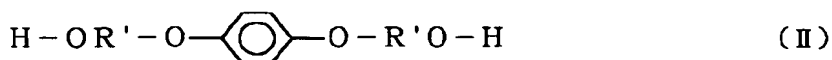


(式中、Rはエチレン又はプロピレン基であり、x, yはそれぞれ1以上の整数であり、かつ $x+y$ の平均値は $2\sim 10$ である。)

【0098】また式(I)で示されるジオール類；

【化3】

【0099】



等が挙げられる。

【0100】全酸成分中50mol%以上を含む2価のカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水フタル酸の如きベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物、またさらに炭素数6～18のアルキル基又はアルケニル基で置換されたこはく酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物等が挙げられる。

【0101】さらに、アルコール成分としてグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルの如き多価アルコールが挙げられ、酸成分としてトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物の如き多価カルボン酸が挙げられる。

【0102】好ましいポリエステル樹脂のアルコール成分としては前記式(1)で示されるビスフェノール誘導体であり、酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸又はその無水物、こはく酸、*n*-ドデセニルコハク酸又はその無水物、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸の如きジカルボン酸類が挙げられる。架橋成分としては、無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ペンタエリスリトール、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルが好ましいものとして挙げられる。

【0103】ポリエステル樹脂のガラス転移温度は40～90℃が好ましく、より好ましくは45～85℃である。ポリエステル樹脂の数平均分子量(M_n)は1,000～50,000であることが好ましく、より好ましくは1,500～20,000であり、さらに好ましくは2,500～10,000である。ポリエステル樹脂の重量平均分子量(M_w)は3,000～3,000,000であることが好ましく、より好ましくは10,000～2,500,000であり、さらに好ましくは40,000～2,000,000である。

【0104】ビニル系樹脂を生成するためのビニル系モノマーとしては、次のようなものが挙げられる。

【0105】スチレン；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、

p-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*m*-ニトロスチレン、*o*-ニトロスチレン、*p*-ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きスチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニルデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンの如き*N*-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；前述の α 、 β -不飽和酸のエステル、二塩基酸ジエステルが挙げられる。

【0106】さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエ

ステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き α 、 β -不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き α 、 β -不飽和酸無水物、該 α 、 β -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0107】さらに、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸エステル類；4-（1-ヒドロキシ-1-メチルブチル）ステレン、4-（1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル）ステレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

【0108】ビニル系樹脂のガラス転移温度は45～80℃であることが好ましく、より好ましくは55～70℃である。ビニル系樹脂の数平均分子量（ M_n ）は2,500～50,000であることが好ましく、より好ましくは3,000～20,000である。ビニル系樹脂の重量平均分子量（ M_w ）は10,000～1,500,000であることが好ましく、より好ましくは25,000～1,250,000である。

【0109】本願第1の発明において、ワックス成分中に分散している樹脂成分は、トナーの結着樹脂として用いることのできるものであれば、どのようなものでも良く、その他にはポリカーボネート樹脂やエポキシ樹脂等でも良い。また結着樹脂とワックス成分中に分散している樹脂成分とは、同一であっても、異なっても良い。

【0110】本願第1の発明のトナーを製造する方法としては、海-島-海構造を有しており、トナー粒子中に含有される残留モノマーの含有量がトナー粒子の重量基準で500ppm以下であるトナーが得られる方法であれば、特に限定されるものではない。

【0111】また、本願第2の発明のトナーを製造する方法としては、結着樹脂中においてワックス成分が粒状に分散しており、該ワックス成分中に着色剤が、本発明において規定されている割合で存在しているトナーが得られる方法であれば、特に限定されるものではない。

【0112】本願第1及び第2の発明のトナーの製造方法としては、具体的には、樹脂、ワックス成分、着色剤、荷電制御剤等を加圧ニーダーやエクストルーダー又はメディア分散機を用い均一に分散した後、機械的又はジェット気流下でターゲットに衝突させ、所望のトナー

粒径に微粉碎化した後（必要により、トナー粒子の平滑化および球形化の工程を付加し）、さらに分級工程を経て粒度分布をシャープにしトナーにする粉碎法によるトナーの製造方法の他に、特公昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い熔融混合物を空气中に霧化し球形トナーを得る方法や、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられているような懸濁重合法を用いて直接トナーを製造する方法や、単量体は可溶であり、得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを製造する分散重合法または水溶性重合開始剤存在下で直接重合トナーを製造するソープフリー重合法に代表される乳化重合法等を用いてトナーを製造することが可能である。

【0113】本発明においては、トナー粒子の形状係数SF-1を100～160、SF-2を100～140にコントロールでき、粒度分布がシャープで、重量平均粒径が10 μ m以下の粒径を有するトナーを得ることができる懸濁重合法や乳化重合法が好ましく用いられる。更には比較的容易に、ワックス成分が結着樹脂中に球状又は紡錘形の島状に分散しているトナー粒子を得ることができる懸濁重合法が特に好ましい。また予め得られた重合体にメディアを用いて定型化したり、直接加圧衝突板に重合体粒子を衝突する方法や、更に得られた重合体粒子を水系中で凍結したり、塩析や逆表面電荷を有する粒子をpHなどの条件を考慮することで合体し、凝集・合一させる方法も好適に用いることができる。更に、一旦得られた重合体粒子に単量体を吸収させた後、重合を行なうシード重合法も本発明に好適に利用することができる。

【0114】本願第1及び第2の発明のトナーの製造方法として懸濁重合法を用いる場合においては、以下の如き製造方法が可能である。

【0115】重合性単量体中に、ワックス成分、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加えて単量体組成物を調製し、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解及び分散させる。該単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散させる。好ましくは単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度、攪拌時間を調整し造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、かつ、粒子の沈降が生じない程度の攪拌を行なえばよい。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行なうのがよい。またトナー粒子の機械的強度を高め、耐久性を向上させるために、重合反応後半に昇温したり、反応後半、又は、反応終了後に一部の水系媒体を反応槽から留去することにより、トナー粒子中の残留モノマーを除去することもできる。反応終了後、生成したトナー粒子は洗浄後、濾過により

回収され、乾燥される。懸濁重合法においては、通常単量体組成物 100 重量部に対して水 300~3000 重量部を分散媒体として使用するのが好ましい。尚、トナー粒子に含有される残留モノマー量を 500 ppm 以下にするには、重合温度、留去する水系媒体の量、乾燥の条件などを調節することにより達成される。

【0116】トナーの製造方法として懸濁重合法を利用する場合、トナー粒子の粒度分布や粒径は、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用をする分散安定剤の種類や添加量を変えたり、機械的装置条件（例えばローターの周速、パス回数、攪拌羽の形状の如き攪拌条件及び容器形状）又は、水溶液中での固形分濃度等を適宜選択することにより制御することができる。

【0117】重合法によりトナー粒子を得る方法においては、結着樹脂を形成するために以下の様な重合性単量体が用いられる。具体的には、スチレン、 α (m-, p-) -メチルスチレン、m (p-) -エチルスチレンの如きスチレン系単量体、(メタ) アクリル酸メチル、

(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸ステアシル、(メタ) アクリル酸ベヘニル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸ジエチルアミノエチルの如き(メタ) アクリル酸エステル系単量体、ブタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、(メタ) アクリロニトリル、アクリルアミドの如きエン系単量体が好ましく用いられる。これらは単独、または一般的には出版物ポリマーハンドブック第 2 版 I I I - p 139~192 (John Wiley & Sons 社製) に記載の理論ガラス転移温度 (T_g) が、40~75℃を示すように単量体を適宜混合して用いられる。理論ガラス転移温度が 40℃未満の場合にはトナーの保存安定性や耐久安定性の面から問題が生じやすく、一方 75℃を超える場合にはトナーの定着点の上昇をもたらす。特にフルカラー画像を形成するためのカラートナーの場合においては各色トナーの定着時の混色性が低下し色再現性に乏しく、さらに OHP 画像の透明性が低下するため好ましくない。

【0118】重合法によってトナー粒子を製造する際には、外殻内にワックス成分を内包化せしめるため、さらに極性樹脂を単量体組成物中に添加することが特に好ましい。本発明において用いられる極性樹脂としては、スチレンと(メタ) アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、不飽和ポリエステル樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂またはエポキシ樹脂が好ましく用いられる。

【0119】直接重合法によりトナーを製造する際、用いられる重合開始剤として例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾ

ビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドの如き過酸化物系重合開始剤が用いられる。該重合開始剤の使用量は、目的とする重合度により変化するが一般的には重合性単量体に対し 0.5~20 重量%が用いられる。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、十時間半減期温度を参考に、単独または混合して使用される。また、重合度を制御するために公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等をさらに添加して用いても良い。

【0120】トナーの製造法として分散安定剤を用いた懸濁重合法を利用する場合、用いる分散安定剤としては、無機化合物としてリン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機化合物としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩、ポリアクリル酸およびその塩、デンプン等が挙げられる。これらの分散安定剤は、重合性単量体 100 重量部に対して 0.2~20 重量部を使用することが好ましい。

【0121】分散安定剤として、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい粒子を得るために、分散媒体中にて該無機化合物の微粒子を生成しても良い。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することにより得ることができる。

【0122】これら分散安定剤の微細な分散のために、0.001~0.1 重量部の界面活性剤を併用しても良い。これは上記分散安定剤の作用を促進するためのものであり、例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0123】本願第 1 及び第 2 の発明の要件を満たすトナーを製造し得る製造方法の一例について以下に詳しく示す。

【0124】ワックス成分として長鎖分岐を有するポリ

アルキレンを使用し、重合性単量体としてスチレン及び n -ブチルアクリレートを用いる。同程度の重量のワックス成分と重合性単量体、着色剤、さらに他の添加剤（荷電制御剤、重合開始剤等）を加えて単量体組成物を調製し、該単量体組成物を水系媒体中に分散させて、加熱後、懸濁重合を行なう。得られた重合微粒子を含有する水系媒体を冷却した後、水系媒体に最初に加えた重合性単量体の倍程度の重量の重合性単量体と重合開始剤等を滴下し、再度、加熱して重合を行なうことにより海一島一海構造を有するトナー粒子を得ることができる。但し、海一島一海構造を有するトナー粒子を製造するためには、ワックス成分の組成や分子量、単量体組成物中の各成分の割合、製造条件（温度、時間、攪拌速度等）を適宜調整することが必要である。また、トナー粒子中に含有される残留モノマーを減らすためにも、適当な重合温度、重合時間及び乾燥条件を選択しなければならない。

【0125】図1に本願第1及び第2の発明のトナーが適用されうる中間転写体を使用した画像形成装置の一例を示し、これに沿って画像形成方法について説明する。

【0126】まず外部より電圧を印加されている帯電手段（例えば帯電ローラ）2により静電潜像担持体（例えば感光体ドラム）1に様に帯電を付与する。帯電した静電潜像担持体に対し、図示されていない露光手段により露光し、静電荷像を形成する。

【0127】帯電方法としては、図1に示されているような帯電ローラを用いた接触型の帯電手段を用いる方法と、コロナ帯電器を用いる非接触で帯電を行なう方法があり、いずれの方法も用いることができるが、効率的な均一帯電、シンプル化、オゾン発生抑制などの観点より接触型の帯電方法が好ましい。

【0128】図1に示される帯電ローラ2は、中心の芯金2bとその外周を形成した導電性弾性層2aとを基本構成とし、静電潜像担持体1に押圧力をもって圧接され、静電潜像担持体1の回転に伴い従動回転する。

【0129】帯電ローラを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラの当接圧が $5 \sim 500 \text{ g/cm}$ で、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いた時には、交流電圧は $0.5 \sim 5 \text{ kVpp}$ 、交流周波数は $50 \text{ Hz} \sim 5 \text{ kHz}$ 、直流電圧は $\pm 0.2 \sim \pm 1.5 \text{ kV}$ であり、直流電圧のみを用いた時には、直流電圧は $\pm 0.2 \sim \pm 5 \text{ kV}$ である。

【0130】この他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不必要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0131】次に形成された静電荷像を、シアントナーを有する現像剤、マゼンタトナーを有する現像剤、イエロートナーを有する現像剤及びブラックトナーを有する現像剤が、それぞれ導入された現像器4-1、4-2、4-3、4-4を用いて、磁気ブラシ現像方式、非磁性

一成分現像方式の如き公知の現像方法によって現像し、各色トナー像が静電潜像担持体1上に形成される。

【0132】静電潜像担持体1上に形成された第1色のトナー像は、静電潜像担持体1と中間転写体5とが接する転写ニップ部を通過する過程で、中間転写体5に印加された一次転写バイアスにより形成される電界によって中間転写体5に一次転写される。転写後、静電潜像担持体1の表面は、クリーニングブレード8を有するクリーニング手段9でクリーニングされる。同様に第2色、第3色及び第4色のトナー像を順次、中間転写体5上に重畳転写し、中間転写体5上に目的のカラー画像に対応した合成カラートナー像が形成される。

【0133】中間転写体5は、静電潜像担持体1に対して並行に軸受けさせて、静電潜像担持体1の下面部に接触させて配設されており、静電潜像担持体との対向部において、同方向で、同じ周速で回転していることが好ましい。

【0134】中間転写体5上に形成されたトナー像は、転写手段（例えば転写ローラ又は転写ベルト）7を用いて紙の如き転写材6に二次転写される。転写ローラ又は転写ベルトを用いる場合には、中間転写体5と同じ速度で、対向部において同方向に回転させることが好ましい。また、転写手段7は直接、中間転写体に接触するように配設されていても良く、ベルト又はフィルムを介して中間転写体と転写手段とが、接触するような構成でも良い。必要により、二次転写後、着脱自在なクリーニング手段10により、中間転写体の表面はクリーニングされる。中間転写体上にトナー像がある時には、クリーニング手段10を中間転写体表面から離して、トナー像を乱さない様にする。

【0135】二次転写された転写材6上のトナー像は、加熱加圧定着手段Hによって定着される。加熱加圧定着手段としては、ハロゲンヒーター等の発熱体を内蔵した加熱ローラと、加熱ローラに対し押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラとを有する熱ロール方式のものが挙げられる。他の方法としては、図5及び6に記載されているようなフィルムを介してヒーターにより加熱定着する定着手段を用いることもできる。

【0136】本発明のトナーを磁性キャリアと混合し、二成分系現像剤として用いる場合には、例えば図2に示す様な現像手段を用いて現像を行なうことができる。具体的には、交番電界を印加しつつ、磁気ブラシが静電潜像担持体（感光体ドラム）13に接触している状態で現像を行なうことが好ましい。現像剤担持体（現像スリーブ）11と感光体ドラム13の距離Bは、感光体ドラムへのキャリア付着防止及び画質の向上のために、 $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることが好ましい。距離Bが $100 \mu\text{m}$ 未満であると、現像剤の供給が不十分になりやすく、そのため画像濃度が低くなりやすい。逆に $1000 \mu\text{m}$ を超えると、磁石S1からの磁力線が広がってしま

い、磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性が低下したり、また、キャリアを拘束する力が弱まるため感光体ドラムへのキャリア付着が生じやすくなる。

【0137】交番電界のピーク間の電圧（V_{pp}）は500～5000Vが好ましく、周波数（f）は500～10000Hz、好ましくは500～3000Hzであり、それぞれプロセスに適宜選択して用いることができる。この場合、波形としては三角波、矩形波、正弦波、あるいはDuty比を変えた波形等種々選択して用いることができる。印加電圧が、500Vより低いと十分な画像濃度が得られにくく、また非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。5000Vを超える場合には磁気ブラシを介して、静電像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0138】良好に帯電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧（V_{back}）を低くすることができ、感光体の一次帯電の電圧を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。V_{back}は、現像システムにもよるが150V以下、より好ましくは100V以下が良い。

【0139】感光体ドラムの表面における画像部と非画像部の電位差であるコントラスト電位は、十分画像濃度ができるように200V～500Vであることが好ましい。

【0140】周波数が500Hzより低いとプロセススピードにも関係するが、キャリアへの電荷注入が起こるためにキャリア付着、あるいは潜像を乱すことで画質を低下させる場合がある。10000Hzを超えると電界に対してトナーが追従できず画質の低下を招きやすい。

【0141】十分な画像濃度を出し、ドット再現性に優れ、かつキャリア付着のない現像を行うために現像スリーブ11上の磁気ブラシの感光体ドラム13との接触幅（現像ニップC）を好ましくは3～8mmにすることである。現像ニップCが3mmより狭いと十分な画像濃度とドット再現性を良好に満足することが困難であり、8mmより広いと、現像剤のパッキングが起き機械の動作を止めてしまったり、またキャリア付着を十分に抑ええることが困難になる。現像ニップの調整方法としては、現像剤規制部材18と現像スリーブ11との距離Aを調整したり、現像スリーブ11と感光体ドラム13との距離Bを調整することでニップ幅を適宜調整することができる。

【0142】本発明のトナーは一成分現像にも好適に用いることが出来る。静電潜像担持体上に形成された静電像を一成分現像方法で現像する装置の一例を示すが必ずしもこれに限定されるものではない。

【0143】図3において、25は静電潜像担持体（感光体ドラム）であり、潜像形成は公知の手段により成される。24は現像剤担持体（現像スリーブ）であり、アルミニウムあるいはステンレス等からなる非磁性スリー

ブからなる。

【0144】現像スリーブ24の略右半周面はトナー容器21内のトナー溜りに常時接触していて、その現像スリーブ面近傍のトナーが現像スリーブ表面に付着保持される。磁性トナーの場合には、現像スリーブ内の磁気発生手段の磁力及び静電気力により付着保持され、非磁性トナーの場合には、静電気力により付着保持される。

【0145】現像剤担持体の表面粗度Ra（μm）を1.5以下となるように設定する。好ましくは1.0以下である。更に好ましくは0.5以下である。

【0146】該表面粗度Raを1.5以下とすることで、現像スリーブの有するトナー粒子の搬送能力を抑制し、該現像スリーブ上のトナー層を薄層化すると共に、該現像スリーブとトナーの接触回数が多くなる為、該トナーの帯電性も改善されるので相乗的に画質が向上する。

【0147】該現像スリーブの表面粗度Raが1.5を超えると、該現像スリーブ上のトナー層の薄層化が困難となるばかりか、トナーの帯電性が改善されないので画質の向上は望めない。

【0148】本発明において、現像スリーブの表面粗度Raは、JIS表面粗さ「JISB 0601」に基づき、表面粗さ測定器（サーフコーダSE-30H、株式会社小坂研究所社製）を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線の方に測定長さaとして2.5mmの部分抜き取り、この抜き取り部分の中心線をX軸、縦倍率の方向をY軸、粗さ曲線をy=f(x)で表わした時、次式によって求められる値をマイクロメートル（μm）で表わしたものをいう。

【0149】

【数3】

$$Ra = \frac{1}{a} \int_0^a |f(x)| dx$$

【0150】本発明では、現像スリーブの表面移動速度を静電潜像担持体の表面移動速度に対し1.05～3.0倍となるように設定することで、該現像スリーブ上のトナー層は適度な攪拌効果を受ける為、静電潜像の忠実再現が一層良好なものとなる。

【0151】該現像スリーブの表面移動速度が、静電潜像担持体の表面移動速度に対し1.05倍未満であると、該トナー層の受ける攪拌効果が不十分となり、良好な画像形成は望めない。また、ベタ黒画像等、広い面積にわたって多くのトナー量を必要とする画像を現像する場合、静電潜像へのトナー供給量が不足し画像濃度が薄くなる。逆に3.0を超える場合、上記の如きトナーの過剰な帯電によって引き起こされる種々の問題の他に、機械的ストレスによるトナーの劣化やトナー担持体へのトナー固着が発生、促進され、好ましくない。

【0152】トナーTはホッパー21に貯蔵されており、供給部材22によって現像スリーブ上へ供給される。供給部材として、多孔質弾性体、例えば軟質ポリウレタンフォーム等の発泡材より成る供給ローラーが好ましく用いられる。該供給ローラーを現像スリーブに対して、順または逆方向に0でない相対速度をもって回転させ、現像スリーブ上へのトナー供給と共に、スリーブ上の現像後のトナー（未現像トナー）のはぎ取りをも行う。この際、供給ローラーの現像スリーブへの当接幅は、トナーの供給及びはぎ取りのバランスを考慮すると、2.0～10.0mmが好ましく、4.0～6.0mmがより好ましい。その一方で、トナーに対する過大なストレスを余儀なくされ、トナーの劣化による凝集の増大、あるいは現像スリーブ、供給ローラー等へトナーの融着・固着が生じやすくなるが、本発明の現像法に用いられるトナーは、流動性、離型性に優れ、耐久安定性を有しているので、該供給部材を有する現像法においても好ましく用いられる。また、供給部材として、ナイロン、レーヨン等の樹脂繊維より成るブラシ部材を用いてもよい。尚、これらの供給部材は磁気拘束力を利用できない非磁性トナーを使用する一成分現像方法において極めて有効であるが、磁性トナーを使用する一成分現像方法に使用してもよい。

【0153】現像スリーブ上に供給されたトナーは規制部材によって薄層かつ均一に塗布される。

【0154】トナー薄層化の規制部材としてトナーを圧接塗布する為の弾性ブレードや弾性ローラーの如き弾性体を用いることができる。図3の如く、弾性ブレード23はその上辺部側である基部を現像剤容器21側に固定保持され、下辺部側をブレードの弾性に抗して現像スリーブ24の順方向或いは逆方向にたわめた状態にしてブレード内面側（逆方向の場合には外面側）をスリーブ24表面に適度の弾性押圧をもって当接させる。この様な装置によると、環境の変動に対しても安定で、緻密なトナー層が得られる。その理由は必ずしも明確ではないが、該弾性体によって現像スリーブ表面と強制的に摩擦される為トナーの環境変化による挙動の変化に関係なく常に同じ状態で帯電が行われる為と推測される。

【0155】その一方で帯電が過剰になり易く、現像スリーブや弾性ブレード上にトナーが融着し易いが、本発明に用いられるトナーは離型性に優れ摩擦帯電性が安定しているので好ましく用いられる。

【0156】該弾性体には所望の極性にトナーを帯電させるのに適した摩擦帯電系列の材質を選択することが好ましく、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBRの如きゴム弾性体；ポリエチレンテレフタレート（PET）の如き合成樹脂弾性体；ステンレス、鋼、リン青銅の如き金属弾性体が使用できる。また、それらの複合体であってもよい。

【0157】また、弾性体とトナー担持体に耐久性が要求される場合には、金属弾性体に樹脂やゴムをスリーブ

当接部に当るように貼り合わせたり、コーティング塗布したものが好ましい。

【0158】更に、弾性体中に有機物や無機物を添加しても良く、熔融混合させても良いし、分散させても良い。例えば、金属酸化物、金属粉、セラミックス、炭素同素体、ウィスカー、無機繊維、染料、顔料、界面活性剤などを添加することにより、トナーの帯電性をコントロールできる。特に、弾性体がゴムや樹脂等の成型体の場合には、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化錫、酸化ジルコニア、酸化亜鉛等の金属酸化物微粉末、カーボンブラック、一般にトナーに用いられる荷電制御剤等を含ませることも好ましい。

【0159】該弾性体と現像スリーブとの当接圧力は、現像スリーブの母線方向の線圧として、0.1kg/m以上、好ましくは0.3～25kg/m、更に好ましくは0.5～12kg/mが有効である。これによりトナーの凝集を効果的にほぐすことが可能となり、トナーの帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。当接圧力が0.1kg/mより小さい場合、トナーの均一塗布が困難となり、トナーの帯電量分布がブロードになりカブリや飛散の原因となる。また当接圧力が25kg/mを超えると、トナーに大きな圧力がかかり、トナーが劣化したり、トナーの凝集物が発生するなど好ましくない。またトナー担持体を駆動させるために大きなトルクを要するため好ましくない。

【0160】静電潜像担持体と現像スリーブとの間隙 α は、50～500 μ mに設定されることが好ましい。

【0161】トナー担持体上のトナー層の層厚は、静電潜像担持体とトナー担持体との間隙 α よりも薄いことが最も好ましいが、場合によりトナー層を構成する多数のトナーの穂のうち、一部は静電潜像担持体に接する程度にトナー層の層厚を規制してもよい。

【0162】トナー層厚の規制部材としては、弾性ブレードや弾性ローラーの如き弾性体以外にも、ドクターブレードや剛体ローラーも用いることができる。ドクターブレードを用いる場合、現像スリーブとの間隙 α は50～400 μ mに設定されることが好ましい。

【0163】またさらに、規制部材である現像ブレード、供給部材である供給ローラー、ブラシ部材に直流電場及び/または交流電場を印加することによっても、トナーへのほぐし作用のため現像スリーブ上の規制部位においては、均一薄層塗布性、均一帯電性がより向上し、供給部位においては、トナーの供給／はぎとりがよりスムーズになされ、十分な画像濃度の達成及び良質の画像を得ることができる。

【0164】一方、トナー担持体には、バイアス電源26により静電潜像担持体との間に交番電界を印加することによりトナー担持体から静電潜像担持体へのトナーの移動を容易にし、更に良質の画像を得ることが出来る。交番電界のVppは100V以上、好ましくは200～

3000V、更に好ましくは300~2000Vで用いるのが良い。また、 f は500~5000Hz、好ましくは1000~3000Hz、更に好ましくは1500~3000Hzで用いられるこの場合の波形は、矩形波、サイン波、のこぎり波、三角波等の波形が適用できる。また、正、逆の電圧、時間の異なる非対称交流バイアスも利用できる。また直流バイアスを重畳するのも好ましい。

【0165】また、本発明のトナーは、転写工程での転写効率が高く、転写残トナーが少ない上に、クリーニング性に優れているので、静電潜像担持体上にフィルミングを生じにくい。さらに、多数枚耐久試験を行っても従来のトナーよりも、本発明のトナーは外添剤のトナー粒子表面への埋没が少ないため、良好な画質を長期にわたって維持し得る。特に静電潜像担持体や中間転写体上の転写残トナーをクリーニングブレードの如きクリーニング手段で除去し、回収された該転写残トナーを再度利用するいわゆるリユース機構を有する図4の如き画像形成装置に好ましく用いられる。

【0166】本発明において用いることのできる静電潜像担持体は $a-S_e$ 、 Cds 、 ZnO_2 、OPC、 $a-Si$ の様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。

【0167】静電潜像担持体としては、アモルファスシリコン感光層、又は有機感光層を有する感光体が好ましく用いられる。

【0168】有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する、単一層型でもよく、又は、電荷輸送層を電荷発生層を成分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

【0169】有機感光層の結着樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂が特に、転写性、クリーニング性が良く、クリーニング不良、感光体へのトナーの融着、外添剤のフィルミングが起こりにくい。

【0170】現像剤担持体としては、例えばステンレスやアルミニウム等からなる円筒状、あるいはベルト状部材が好ましく用いられる。また必要に応じ表面を金属又は樹脂を用いてコートしても良く、樹脂、金属、カーボンブラック及び帯電制御剤の微粒子を分散した樹脂をコートすることがより好ましい。

【0171】中間転写体は、図1の如くパイプ状の導電性芯金5bと、その外周面に形成した中抵抗の弾性体層5aからなるものが好ましく用いられる。芯金は、プラスチックのパイプに導電性メッキをほどこしたもので良い。

【0172】中抵抗の弾性体層は、シリコーンゴム、テフロンゴム、クロロプレンゴム、ウレタンゴム、EPD

M（エチレンプロピレンジエンの3元共重合体）の如き弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化ケイ素の如き導電性付与材を配合分散して電気抵抗値（体積抵抗率）を $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot cm$ の中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0173】接触帯電手段として用いられる帯電ローラ及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜をもうけても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVDC（ポリ塩化ビニリデン）が適用可能である。

【0174】トナー層厚の規制部材として用いられる弾性体には、所望の極性にトナーを帯電させるのに適した摩擦帯電系列の材質を選択することが好ましく、シリコーンゴム、ウレタンゴム、NBRの如きゴム弾性体；ポリエチレンテレフタレート（PET）の如き合成樹脂弾性体；ステンレス、鋼、リン青銅の如き金属弾性体が使用できる。また、それらの複合体であっても良い。

【0175】また、弾性体と現像剤担持体に耐久性が要求される場合には、金属弾性体に樹脂やゴムをスリーブ当接部に当るように貼り合わせたり、コーティング塗布したものが好ましい。

【0176】更に、弾性体中に有機物や無機物を添加しても良く、熔融混合させても良いし、分散させても良い。例えば、金属酸化物、金属粉、セラミックス、炭素同素体、ウィスカー、無機繊維、染料、顔料、界面活性剤などを添加することにより、トナーの帯電性をコントロールできる。特に、弾性体がゴムや樹脂等の成型体の場合には、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化錫、ジルコニア、酸化亜鉛等の金属酸化物微粉末、カーボンブラック、一般にトナーに用いられる荷電制御剤等を含有させることも好ましい。

【0177】また、トナー層厚の規制部材として用いることのできる剛体のものとしては、金属ブレード、磁性ブレードの如きドクターブレード、あるいは、金属、樹脂、セラミックスを用いた剛体ローラやスリーブが挙げられる。

【0178】転写ローラは、図1の如く、中心の芯金7bとその外周を形成した導電性弾性層7aとを基本構成とするものが好ましく用いられる。

【0179】中間転写体及び転写ローラとしては、一般的な材料を用いることが可能であるが、中間転写体を有する画像形成装置においては、中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値よりも転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値をより小さく設定することが好ましい。転写ローラの弾性層の抵抗値を低く設定することにより、転写ローラへの印加電圧が軽減でき、転写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写材の中間転写体への巻き付きを防止することができる。特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値より1

0倍以上であることが特に好ましい。

【0180】例えば、転写ローラ7の導電性弾性層7aはカーボン等の導電材を分散させたポリウレタン、エチレン-プロピレン-ジエン系三元共重合体（EPDM）の如き体積抵抗 $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の弾性体でつくられている。芯金7bには定電圧電源によりバイアスが印加されている。バイアス条件としては、 $\pm 0.2 \sim \pm 10 \text{ kV}$ が好ましい。

【0181】

【実施例】以下、具体的実施例によって本発明を説明するが、本発明はなんらこれらに限定されるものではない。

- ・ スチレン 39重量部
 - ・ n-ブチルアクリレート 11重量部
 - ・ カーボンブラック 10重量部
(BET比表面積 $=80 \text{ m}^2/\text{g}$ 、吸油量 $=120 \text{ ml}/100 \text{ g}$)
 - ・ 負電荷性制御剤（アゾ系鉄錯体） 2重量部
- 上記混合物をアトライター（三井三池化工製）を用い3時間分散したものに、
- ・ 飽和ポリエステル樹脂（ピーク分子量4500、 $T_g 70^\circ\text{C}$ ） 4重量部
 - ・ 長鎖分岐をもつ低分子量のポリアルキレンワックス 50重量部
(重量平均分子量 $=16000$ 、数平均分子量 $=1600$ 、
ピーク分子量 $=4000$ 、最大吸熱ピーク温度 $=70^\circ\text{C}$)
 - ・ 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル） 10重量部

を添加して 70°C に加熱し、重合性単量体組成物を調製した。なお、上記分散中のポリアルキレンワックスが長鎖分岐を有していることは ^{13}C -NMRを測定することにより確認された。

【0184】次に前記水系媒体中に該重合性単量体組成物を投入し、窒素雰囲気下液温 70°C で高速攪拌機の回転数を 12000 rpm に維持しつつ15分間攪拌し、

- ・ スチレン 88重量部
- ・ n-ブチルアクリレート 12重量部
- ・ 不飽和ポリエステル樹脂（ピーク分子量5200、 $T_g 59^\circ\text{C}$ ） 1重量部
- ・ 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル） 5重量部

【0187】更に、フラスコ内を真空ポンプにて約 50 kPa に減圧し、水系媒体の液温を 80°C にして蒸留を10時間行なった。その後、懸濁液を冷却し、希塩酸を添加して分散安定剤の除去を行ない、重合体粒子を濾別し、さらに水洗浄を数回繰り返した。該重合体粒子をジャケットを有する円柱型容器の中に仕込み、ジャケット内に 50°C の温水を流しつつ、円柱型容器を回転させ、更に反応容器内を約 10 kPa に減圧して、乾燥を10時間行ない黒トナー粒子（A1）を得た。

【0188】黒トナー粒子（A1）は、重量平均粒径が $6.4 \mu\text{m}$ 、個数分布による変動係数が25%であり、形状係数 $SF-1$ が127、 $SF-2$ が115、 $(SF-2)/(SF-1)$ が0.91であった。また、トナー粒子中の結着樹脂のピーク分子量が1.9万で、GPC分子量 200 乃至 2000 の割合が2.4重量%であった。

【0182】〔トナーの製造例および比較製造例〕

トナーの製造例1

高速攪拌装置TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を備えた2リットル用4つ口セパラブルフラスコ中にイオン交換水650重量部と、 $0.1 \text{ mol}/\text{リットル}$ - Na_3PO_4 水溶液500重量部を投入し、回転数を 12000 rpm に調整し、 70°C に加熱した。ここに $0.1 \text{ mol}/\text{リットル}$ - CaCl_2 水溶液70重量部を徐々に添加し、微小な難水溶性分散安定剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系連続相を調製した。

【0183】一方、分散質として

造粒した。その後、攪拌機をプロペラ型攪拌翼にかえて 50 rpm で攪拌しながら 70°C で10時間保持して懸濁液を得た。

【0185】さらに、上記懸濁液を放冷し下記の混合物を滴下した後、再び 70°C に昇温して10時間保持した。

【0186】

【0189】該黒トナー粒子（A1）中のワックス成分及び着色剤の分散状態を透過型電子顕微鏡（TEM）で4万倍、又は、10万倍に拡大し観察したところ、図7(a)の模式図のように結着樹脂の内部にワックス成分が粒状に内包化されており、該ワックス成分中に樹脂成分及びカーボンブラックが分散した海-島-海構造を有していた。またトナー粒子の断面の長径Rと、長径Rであるトナー粒子の断面中に存在しているワックスに起因する相分離構造の中で最も大きなものの長径rとの比 r/R の平均値は、0.44であった。さらにワックスに起因する相分離構造の長径rと、長径rであるワックス成分中の樹脂成分に起因する相分離構造の中で最も大きなものの長径aとの比 a/r の平均値は、0.31であった。また、結着樹脂中とワックス成分中のカーボンブラックの投影面積比率は20:80であり、トナーに含有される残留モノマーの含有量は 50 ppm であった。

た。

【0190】着色剤をカーボンブラックから、マゼンタ着色剤としてC. I. Pigment Red 202、シアン着色剤としてC. I. Pigment Blue 15:3、イエロー着色剤としてC. I. Pigment Yellow 17にかえる以外は、同様にして、マゼンタトナー粒子(A2)、シアントナー粒子(A3)、イエロートナー粒子(A4)を製造した。それぞれの物性は表1に示す。

【0191】各トナー粒子(A2)～(A4)中のワックス成分及び着色剤の分散状態を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、図7(a)の模式図のように結着樹脂の内部にワックス成分が粒状に内包化されており、該ワックス成分中に樹脂成分及び着色剤が分散した海一島一海構造を有していた。

【0192】上記のトナー粒子(A1)～(A4)について以下の様にして保存安定性の評価を行なったところ、粒子の流動性が損なわれることなく、良好な結果となった。

【0193】＜保存安定性の評価方法＞粒子5.0gを50mlのプラスチック製カップに入れ、50.0℃に設定した熱風乾燥器中に静置する。3日後に取り出して室温まで放冷し、目視により次の基準で保存安定性を評価した。

A：流動性が損なわれない。

B：流動性が落ちていますが、カップを回転させると流動性が回復する。

C：トナー粒子の凝集や粗粒化が見られる。

D：ケーキングが発生している。

【0194】上記トナー粒子(A1)～(A4)100重量部と疎水性シリカ微粉体(BET比表面積：200m²/g)2重量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、本発明のトナー(A1)～(A4)とした後、各トナー(A1)～(A4)6重量部と樹脂コート磁性フェライトキャリア(重量平均粒径=50μm)94重量部とを混合して磁気ブラシ現像用の二成分現像剤(A1)～(A4)を調製した。

【0195】トナーの製造例2

水系媒体から取り出された重合体粒子を、常圧、40℃の環境下で40時間熱風乾燥することにより乾燥させること以外は、トナーの製造例1における黒トナー粒子(A1)の製造と同様にして、トナー粒子(B)を製造した。

【0196】得られたトナー粒子(B)の物性を表1に示す。

【0197】該トナー粒子(B)中のワックス成分及び着色剤の分散状態を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、図7(a)の模式図のように結着樹脂の内部にワックス成分が粒状に内包化されており、該ワックス成分中に樹脂成分及びカーボンブラックが分散した海

一島一海構造を有していた。また、結着樹脂中とワックス成分中のカーボンブラックの投影面積比率は30:70であった。

【0198】該トナー粒子(B)を用いて、トナーの製造例1と同様にして、トナー(B)及び二成分現像剤(B)を作製した。

【0199】トナーの製造例3

水系媒体から取り出された重合体粒子を、常圧、35℃の環境下で20時間熱風乾燥することにより乾燥させること以外は、トナーの製造例1における黒トナー粒子(A1)の製造と同様にして、トナー粒子(C)を製造した。

【0200】得られたトナー粒子(C)の物性を表1に示す。

【0201】該トナー粒子(C)中のワックス成分及び着色剤の分散状態を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、図7(a)の模式図のように結着樹脂の内部にワックス成分が粒状に内包化されており、該ワックス成分中に樹脂成分及びカーボンブラックが分散した海一島一海構造を有していた。また、結着樹脂中とワックス成分中のカーボンブラックの投影面積比率は41:59であった。

【0202】該トナー粒子(C)を用いて、トナーの製造例1と同様にして、トナー(C)及び二成分現像剤(C)を作製した。

【0203】トナーの製造例4

トナーの製造例1の黒トナー粒子(A1)の製造において、飽和ポリエステル及び不飽和ポリエステルを用いなかったこと以外は、同様にして、トナー粒子(D)を製造した。

【0204】得られたトナー粒子(D)の物性を表1に示す。

【0205】該トナー粒子(D)中のワックス成分及び着色剤の分散状態を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、図7(a)の模式図のように結着樹脂の内部にワックス成分が粒状に内包化されており、該ワックス成分中に樹脂成分及びカーボンブラックが分散した海一島一海構造を有していた。また、結着樹脂中とワックス成分中のカーボンブラックの投影面積比率は21:79であった。

【0206】該トナー粒子(D)を用いて、トナーの製造例1と同様にして、トナー(D)及び二成分現像剤(D)を作製した。

【0207】トナーの比較製造例1

高速攪拌装置TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を備えた2リットル用4つ口セパラブルフラスコ中にイオン交換水650重量部と0.1mol/リットルNa₃PO₄水溶液500重量部を投入し、回転数を12000rpmに調整し、70℃に加温した。ここに1.0mol/リットルCaCl₂水溶液70重量部を徐々に

添加し、微小な難水溶性分散安定剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系連続相を調製した。

- ・スチレン 39重量部
- ・n-ブチルアクリレート 11重量部
- ・カーボンブラック 10重量部
(BET比表面積 = $80\text{m}^2/\text{g}$ 、吸油量 = $120\text{ml}/100\text{g}$)
- ・負電荷性制御剤 (アゾ系鉄錯体) 2重量部

上記混合物をアトライター (三井三池化工製) を用い3時間分散したものに、

- ・トナーの製造例1で使用した長鎖分岐を有する 50重量部
ポリアルキレンワックス (最大吸熱ピーク温度 = 70°C)
- ・2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 10重量部

を添加して 70°C に加熱し、重合性単量体組成物を調製した。

50rpmで撹拌しながら 70°C で10時間保持して懸濁液を得た。

【0209】次に前記水系媒体中に該重合性単量体組成物を投入し、窒素雰囲気下液温 70°C で高速撹拌機の回転数を12000rpmに維持しつつ15分間撹拌し、造粒した。その後、撹拌機をプロペラ型撹拌翼にかえて

【0210】さらに、上記懸濁液を放冷し下記の混合物を滴下した後、再び 70°C に昇温して10時間保持した。

- ・スチレン 88重量部
- ・n-ブチルアクリレート 12重量部
- ・2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 5重量部

【0212】その後、懸濁液を冷却し、次いで希塩酸を添加して分散安定剤を除去した。さらに水洗浄を数回繰り返した後、常圧、 35°C の環境下で10時間熱風乾燥し、比較用トナー粒子 (a) を得た。

【0215】該比較用トナー粒子 (a) を用いて、トナーの製造例1と同様にして、比較用トナー (a) 及び比較用二成分現像剤 (a) を作製した。

【0213】得られた比較用トナー粒子 (a) の物性を表1に示す。

【0216】トナーの比較製造例2

【0214】該トナー粒子 (a) 中のワックス成分及び着色剤の分散状態を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、図7 (a) の模式図のように結着樹脂の内部にワックス成分が粒状に内包化されており、該ワックス成分中に樹脂成分及びカーボンブラックが分散した海-島-海構造を有していた。また、結着樹脂中とワックス成分中のカーボンブラックの投影面積比率は72:28であった。

高速撹拌装置TK式ホモミキサー (特殊機化工業製) を備えた2リットル用4つロセパラブルフラスコ中にイオン交換水650重量部と0.1mol/リットル- Na_3PO_4 水溶液500重量部を投入し、回転数を12000rpmに調整し、 70°C に加温した。ここに1.0mol/リットル- CaCl_2 水溶液70重量部を徐々に添加し、微小な難水溶性分散安定剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系連続相を調製した。

【0217】一方、分散質として

- ・スチレン 127重量部
- ・n-ブチルアクリレート 24重量部
- ・カーボンブラック 10重量部
(BET比表面積 = $80\text{m}^2/\text{g}$ 、吸油量 = $120\text{ml}/100\text{g}$)
- ・負電荷性制御剤 (アゾ系鉄錯体) 2重量部

上記混合物をアトライター (三井三池化工製) を用い3時間分散したものに、

- ・パラフィンワックス (最大吸熱ピーク温度 = 70°C) 50重量部
- ・2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 10重量部

を添加して 70°C に加熱し、重合性単量体組成物を調製した。

添加して分散安定剤を除去した。さらに水洗浄を数回繰り返した後、常圧、 35°C の環境下において20時間熱風乾燥し、比較用トナー粒子 (b) を得た。

【0218】次に前記水系媒体中に該重合性単量体組成物を投入し、窒素雰囲気下液温 70°C で高速撹拌機の回転数を12000rpmに維持しつつ15分間撹拌し、造粒した。その後、撹拌機をプロペラ型撹拌翼にかえて50rpmで撹拌しながら 70°C で10時間保持して懸濁液を得た。その後、懸濁液を冷却し、次いで希塩酸を

【0219】得られた比較用トナー粒子 (b) の物性を表1に示す。

【0220】該トナー粒子 (b) 中のワックス成分及び着色剤の分散状態を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、図7 (b) の模式図のように結着樹脂の内

部にワックス成分が粒状に内包化されていた。またワックス成分中におけるカーボンブラックの分散は観察されなかった。

【0221】該比較用トナー粒子（b）を用いて、トナーの製造例1と同様にして、比較用トナー（b）及び比較用二成分現像剤（b）を作製した。

【0222】トナーの比較製造例3

用いるワックス成分を最大吸熱ピーク温度57℃のパラフィンワックスにかえる以外は、トナーの比較製造例2と同様にして、比較用トナー粒子（c）を得た。

【0223】得られた比較用トナー粒子（c）の物性を

トナーの比較製造例4

- ・スチレン／n-ブチルアクリレート樹脂 150重量部
(ピーク分子量20000、重量平均分子量／数平均分子量=1.8、
ガラス転移温度=60℃)
- ・トナーの製造例1で用いた飽和ポリエステル樹脂 4重量部
- ・トナーの製造例1で用いた不飽和ポリエステル樹脂 1重量部
- ・トナーの製造例1で用いたカーボンブラック 10重量部
- ・トナーの製造例1で用いた負電荷性制御剤 2重量部
- ・最大吸熱ピーク60℃のパラフィンワックス 6重量部

【0227】上記成分を二軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎した後、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、分級して分級粉（d）とした。

【0228】得られた分級粉（d）の物性を表1に示す。

【0229】該分級粉（d）中のワックス成分及び着色剤の分散状態を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察した

トナーの比較製造例5

- ・スチレン／n-ブチルアクリレート樹脂 150重量部
(ピーク分子量13000、重量平均分子量／数平均分子量=1.6、
ガラス転移温度=60℃)
- ・トナーの製造例1で用いた飽和ポリエステル樹脂 4重量部
- ・トナーの製造例1で用いた不飽和ポリエステル樹脂 1重量部
- ・トナーの製造例1で用いたカーボンブラック 10重量部
- ・トナーの製造例1で用いた負電荷性制御剤 2重量部
- ・最大吸熱ピーク60℃のパラフィンワックス 6重量部

【0232】上記成分を二軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎した後、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、分級して分級粉（e）とした。

【0233】得られた分級粉（e）の物性を表1に示す。

【0234】該分級粉（e）中のワックス成分及び着色剤の分散状態を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察した

表1に示す。

【0224】該トナー粒子（c）中のワックス成分及び着色剤の分散状態を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、図7（b）の模式図のように結着樹脂の内部にワックス成分が粒状に内包化されていた。またワックス成分中におけるカーボンブラックの分散は観察されなかった。

【0225】該比較用トナー粒子（c）を用いて、トナーの製造例1と同様にして、比較用トナー（c）及び比較用二成分現像剤（c）を作製した。

【0226】

ところ、図7（c）の模式図のように結着樹脂の内部にワックス成分が微分散していた。またワックス成分中におけるカーボンブラックの分散は観察されなかった。

【0230】該分級粉（d）を用いて、トナーの製造例1と同様にして、比較用トナー（d）及び比較用二成分現像剤（d）を作製した。

【0231】

ところ、図7（c）の模式図のように結着樹脂の内部にワックス成分が微分散していた。またワックス成分中におけるカーボンブラックの分散は観察されなかった。

【0235】該分級粉（e）を用いて、トナーの製造例1と同様にして、比較用トナー（e）及び比較用二成分現像剤（e）を作製した。

【0236】

【表1】

	形状係数			重量平均粒径 (μm)	ピーク 分子量	分子量 200 乃至 2000 の割合 (重量%)	トナー粒子中に 含有されている 残留モノマー量 (ppm)	r/R	保存 安定性
	SF-1	SF-2	(SF-2)/(SF-1)						
トナー粒子 A1	125	115	0.92	6.8	16000	2.4	50	0.44	A
トナー粒子 A2	127	123	0.97	6.9	16000	1.6	55	0.48	A
トナー粒子 A3	123	121	0.98	7.1	17000	3.5	49	0.51	A
トナー粒子 A4	130	120	0.92	7.1	17000	2.8	53	0.46	A
トナー粒子 B	131	116	0.86	7.0	17000	4.2	180	0.48	A
トナー粒子 C	129	117	0.91	7.2	16000	5.9	420	0.38	A
トナー粒子 D	129	117	0.91	7.4	17000	3.7	95	0.46	B
トナー粒子 a	127	120	0.94	7.0	17000	3.8	2680	0.45	B
トナー粒子 b	128	120	0.94	6.9	17000	4.8	1800	0.42	B
トナー粒子 c	132	120	0.91	6.8	17000	4.6	1720	0.44	B
分級粉 d	170	146	0.85	9.2	20000	6.3	440	< 0.05	D
分級粉 e	169	143	0.85	9.3	13000	14	430	< 0.05	D

【0237】〔実施例並びに比較例〕

実施例 1

本実施例に用いた画像形成装置について説明する。図 1 は本実施例に適用される画像形成装置の断面の概略図であり、図 2 は画像形成装置の現像装置図である。

【0238】感光体ドラム 1 は、基材 1a 上に有機光半導体を有する感光層 1b を有し、矢印方向に回転し、対向し接触回転する帯電ローラー 2（導電性弾性層 2a、芯金 2b）により感光体ドラム 1 上に約 -600V の表面電位に帯電させる。露光 3 は、ポリゴンミラーにより感光体上にデジタル画像情報に応じてオン・オフさせることで露光部電位が -100V、暗部電位が -600V の静電荷像が形成される。二成分現像剤（A1）を有している現像器 4-1 を用い黒トナー（A1）を感光体 1 上に反転現像法を用いトナー像を得た。該トナー像は中間転写体 5 上に転写され、感光体 1 上の転写残トナーはクリーニング部材 8 により、残トナー容器 9 の中に回収される。

【0239】中間転写体 5 は、パイプ上の芯金 5b 上にカーボンブラックをニトリル・ブタジエンラバー（NBR）中に充分分散させた弾性層 5a をコーティングしたものであり、該コート層 5a の硬度は「JIS K-6301」に準拠し 30 度で、かつ体積固有抵抗値は $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。感光体 1 から中間転写体 5 への転写に必要な転写電流は約 $5 \mu\text{A}$ であり、これは電源より +500V を芯金 5b 上に付与することで得られた。

【0240】転写ローラー 7 の外径は 20mm であり、該転写ローラー 7 は直径 10mm の芯金 7b 上にカーボンの

導電性付与部材をエチレン・プロピレン・ジエン系三元共重合体（EPDM）の発泡体中に充分分散させたものをコーティングすることにより生成した弾性層 7a を有し、弾性層 7a の体積固有抵抗値は $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ で、「JIS K-6301」の基準の硬度は 35 度の値を示すものを用いた。転写ローラーには電圧を印加して 15 μA の転写電流を流した。

【0241】加熱定着装置 H にはオイル塗布機能のない熱ロール方式の定着装置を用いた。この時上部ローラー、下部ローラー共にフッ素系樹脂の表面層を有するものを使用し、ローラーの直径は 60mm であった。また、定着温度は 130℃、ニップ幅を 7mm に設定した。

【0242】以上の設定条件で、常温常湿（25℃、60%RH）、高温高湿（35℃、85%RH）環境下で一週間放置した。その後 12 枚/分（A4 サイズ）のプリントアウト速度で現像剤（A1）を逐次補給しながら単色での連続モード（すなわち、現像器を休止させることなくトナーの消費を促進させるモード）でプリントアウト試験を行い、得られた 5000 枚のプリントアウト画像を後述の項目について評価した。

【0243】更に、常温常湿下において 100 枚のベタ白画像をプリントアウトし、トナー層厚規制部材に対するトナーの融着を観察した。

【0244】以上の評価結果を表 2 及び 3 に示す。

【0245】更に、上記の画像形成装置の現像器 4-2 ～ 4-4 に二成分現像剤（A2）～（A4）を導入して、フルカラーの画像形成を行なった。得られた画像は

透明性と彩度に優れており、色ムラ等の画像不良の発生の生じていない高品位な画像が得られた。また、画像形成装置とのマッチングに関しても問題の無いものであった。

【0246】実施例2乃至4

実施例1において、用いる現像剤を二成分現像剤（B）～（D）にかえる以外は、同様にしてプリントアウト試験を行ない、評価を行なった。評価結果を表2及び3に

示す。

【0247】比較例1乃至5

実施例1において、用いる現像剤を二成分現像剤（a）～（e）にかえる以外は、同様にしてプリントアウト試験を行ない、評価を行なった。評価結果を表2及び3に示す。

【0248】

【表2】

	現像剤	常温常湿		高温高湿		定着性
		画像濃度	カブリ	画像濃度	カブリ	
実施例1	(A1)	A	A	A	A	A
実施例2	(B)	A	A	A	A	A
実施例3	(C)	A	B	A	B	A
実施例4	(D)	A	B	A	A	A
比較例1	(a)	B	C	C	C	B
比較例2	(b)	B	B	B	C	B
比較例3	(c)	B	B	B	C	B
比較例4	(d)	C	D	D	D	D
比較例5	(e)	D	D	D	D	C

【0249】

【表3】

	現像剤	現像スリーブ	感光ドラム	中間転写体	定着性
実施例1	(A1)	A	A	A	A
実施例2	(B)	A	A	A	A
実施例3	(C)	B	A	A	A
実施例4	(D)	B	B	A	A
比較例1	(a)	C	C	B	C
比較例2	(b)	C	C	B	C
比較例3	(c)	C	C	B	C
比較例4	(d)	D	D	D	D
比較例5	(e)	D	D	D	D

【0250】実施例5及び比較例6

図2に示す画像形成装置の現像装置を図3に示すものに交換し、トナー担持体の移動速度が静電潜像担持体面の移動速度に対し、3.0倍となるように設定し、トナー（A1）と比較トナー（a）の各々を逐次補給しながら単色での間歇モード（すなわち、1枚プリントアウトする毎に10秒間現像器を休止させ、再起動時の現像装置の予備動作でトナーの劣化を促進させるモード）により前記実施例と同様に評価を行った。尚、現像装置には常温常湿および高温高湿環境下で一週間放置したトナーを

充填した。

【0251】また、同時に用いた画像形成装置と上記現像剤のマッチングについても評価した。

【0252】ここで用いたトナー担持体の表面粗度 R_a は1.5であり、トナー規制ブレードはリン青銅ベース板にウレタンゴムを接着し、トナー担持体との当接面をナイロンによりコートしたものを用いた。評価結果を表4及び5に示す。

【0253】

【表4】

	トナー	常温常湿		高温高湿		定着性
		画像濃度	カブリ	画像濃度	カブリ	
実施例 5	(A1)	A	A	A	A	A
比較例 6	(a)	C	B	C	C	B

【0254】

【表5】

	トナー	現像スリーブ	感光ドラム	中間転写体	トナー層厚規制部材	定着性
実施例 5	(A1)	A	A	A	A	A
比較例 6	(a)	C	C	C	C	B

【0255】実施例 6 及び比較例 7

本実施例では市販のレーザービームプリンター LBP-EX (キヤノン社製) にリユース機構を取り付け改造し、再設定して用いた。即ち、図 4 において、感光体ドラム上の未転写トナーを該感光体ドラムに当接しているクリーナーの弾性ブレードによりかき落とした後、クリーナーローラーによってクリーナー内部へ送り、更にクリーナースクリューを経て、搬送スクリューを設けた供給用パイプによってホッパーを介して現像器に戻し、再度、回収トナーを利用するシステムを取り付け、一次帯電ローラーとしてナイロン樹脂で被覆された導電性カーボンを分散したゴムローラー (直径 12 mm, 当接圧 50 g/cm) を使用し、静電潜像担持体にレーザー露光 (600 dpi) により暗部電位 $V_D = -700$ V、明部電位 $V_L = -200$ V を形成した。トナー担持体として表面にカーボンブラックを分散した樹脂をコートした表面粗度 R_a が 1.1 を呈する現像スリーブを感光ドラム面の移動速度に対して 1.1 倍となる様に設定し、次いで、感光体ドラムと該現像スリーブとの間隙 (S-D 間) を $270 \mu\text{m}$ とし、トナー規制部材としてウレタンゴム製ブレードを当接させて用いた。現像バイアスとして直流バイアス成分に交流バイアス成分を重畳して用いた。

【0256】また、加熱定着装置 H には図 5 及び 6 に示

した定着装置を用い、加熱体 31 の検温素子 31d の表面温度は 130°C 、加熱体 21-シリコンゴムの発泡体を下層に有するスポンジ加圧ローラー 33 間の層圧は 8 kg、加圧ローラーとフィルムのニップは 6 mm とし、定着フィルム 32 には、転写材との接触面に PTFE (高分子量タイプ) に導電性物質を分散させた低抵抗の離型層を有する厚さ $60 \mu\text{m}$ の耐熱性ポリイミドフィルムを使用した。

【0257】以上の設定条件で、常温常湿 (25°C , 60%RH)、高温高湿 (35°C , 85%RH) 環境下、一週間放置した。その後 12 枚/分 (A4 サイズ) のプリントアウト速度でトナー (A1) および比較トナー (a) の各々を逐次補給しながら間歇モード (すなわち、1 枚プリントアウトする毎に 10 秒間現像器を休止させ、再起動時の現像装置の予備動作でトナーの劣化を促進させるモード) でプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像を後述の項目について評価した。

【0258】また、同時に用いた画像形成装置と上記トナーのマッチングについても評価した。

【0259】評価結果を表 6 及び 7 に示す。

【0260】

【表6】

	トナー	常温常湿		高温高湿		定着性
		画像濃度	カブリ	画像濃度	カブリ	
実施例 6	(A1)	A	A	A	A	A
比較例 7	(a)	B	C	B	C	B

【0261】

【表7】

	トナー	現像スリーブ	感光ドラム	中間転写体	トナー層厚規制部材	定着性
実施例 6	(A1)	A	A	A	A	A
比較例 7	(a)	C	C	B	C	B

【0262】本発明の実施例及び比較例中に記載の評価項目の説明とその評価基準について述べる。

【0263】[アウトプット画像評価]
<1>画像濃度

常温常湿環境下における100枚目、高温高湿環境下における300枚目のプリントアウト画像について画像濃度を評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

- A: 1.40以上
- B: 1.35以上、1.40未満
- C: 1.00以上、1.35未満
- D: 1.00未満

【0264】<2>カブリ

常温常湿環境下における100枚目、および高温高湿環境下における300枚目のプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度(%)を算出し、画像カブリを評価した。尚、カブリ濃度は「リフレクトメーター」(東京電色社製)により測定した。

- A: 1.5%未満
- B: 1.5%以上、2.5%未満
- C: 2.5%以上、4.0%未満
- D: 4.0%以上

【0265】<3>定着性

定着性は、常温常湿環境下における100枚目のプリントアウト画像に対して、50g/cm²の荷重をかけ、柔和な薄紙により摺擦し、摺擦前後での画像濃度の低下率(%)で評価した。なお、転写紙としては128g/m²の紙を用いた。

- A: 5%未満
- B: 5%以上、10%未満
- C: 10%以上、20%未満
- D: 20%以上

【0266】[画像形成装置マッチング評価]

<1>現像スリーブとのマッチング

プリントアウト試験終了後、現像スリーブ表面への残留トナーの固着の様子を目視で評価した。

- A: 固着は未発生。
- B: 固着はほとんど発生せず。
- C: 多少固着がある。
- D: 固着が多い。

【0267】<2>感光ドラムとのマッチング

プリントアウト試験終了後、感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況を目視で評価した。

- A: 傷及び固着は未発生。
- B: わずかに傷の発生が見られる。
- C: 固着や傷がある。
- D: 固着が多い。

【0268】<3>中間転写体とのマッチング

プリントアウト試験終了後、中間転写体表面の傷や残留トナーの固着状況を目視で評価した。

- A: 傷及び固着は未発生。

B: 表面に残留トナーの存在が認められる。

C: 固着や傷がある。

D: 固着が多い。

【0269】<4>定着装置とのマッチング

プリントアウト試験終了後、定着フィルム表面の傷や残留トナーの固着状況を目視で評価した。

- A: 未発生。
- B: わずかに固着が見られる。
- C: 固着や傷がある。
- D: 固着が多い。

【0270】[トナー層厚規制部材に対する融着]

- A: 融着は未発生。
- B: 融着はほとんど発生せず。
- C: 多少融着がある。
- D: 融着が多い。

【0271】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、ワックス成分を結着樹脂中に特定の状態で存在させることにより、極めて画像の色味が良好で、かつ、グロスに適正な高品位の画像を長期にわたって形成することができる。また、感光体等にトナー粒子を融着させることなく高効率で転写することが可能となり、画像形成装置とのマッチングも好適なものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に好適な画像形成装置の概略的説明図である。

【図2】本発明の実施例に用いた二成分現像剤用の現像装置の要部の拡大横断面図である。

【図3】本発明の実施例に用いた一成分現像剤用の現像装置の要部の拡大横断面図である。

【図4】未転写トナーをリユースする画像形成装置の概略的説明図である。

【図5】本発明の実施例に用いた定着装置の要部の分解斜視図である。

【図6】本発明の実施例に用いた定着装置の非駆動時のフィルム状態を示した要部の拡大横断面図である。

【図7】トナーの断面の特徴を表す模式図である。

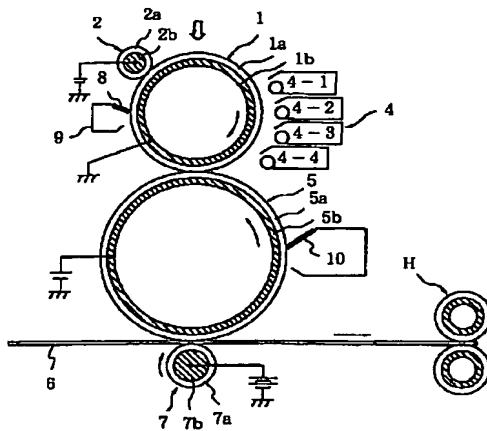
【符号の説明】

- 1 感光体(静電潜像担持体)
- 2 帯電ローラー
- 3 露光
- 4 4色現像器(4-1、4-2、4-3、4-4)
- 5 中間転写体
- 6 転写材
- 7 転写ローラ
- 11 現像剤担持体
- 13 感光体ドラム
- 30 ステータス
- 31 加熱体
- 31a ヒーター基板

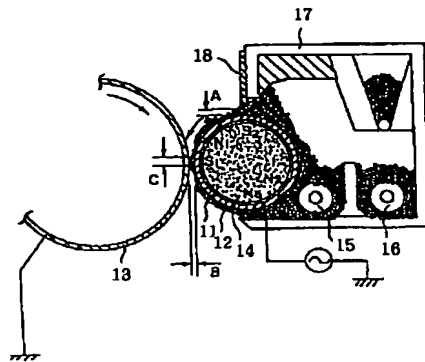
- 31b 発熱体
- 31c 表面保護層
- 31d 検温素子
- 32 定着フィルム
- 33 加圧ローラー
- 34 コイルばね

- 35 フィルム端部規制フランジ
- 36 給電コネクター
- 37 断電部材
- 38 入口ガイド
- 39 出口ガイド (分離ガイド)

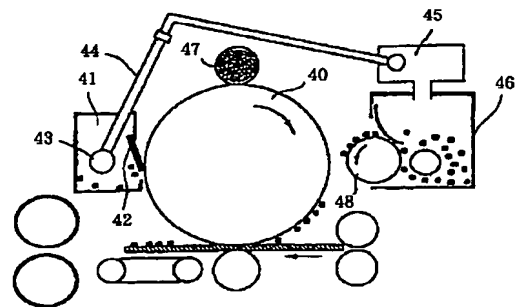
【図 1】



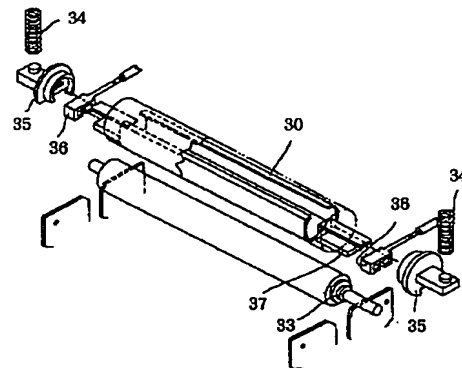
【図 2】



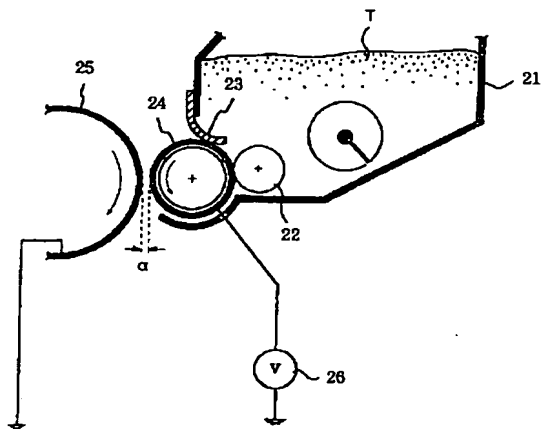
【図 4】



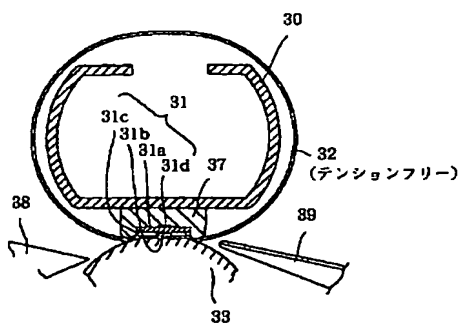
【図 5】



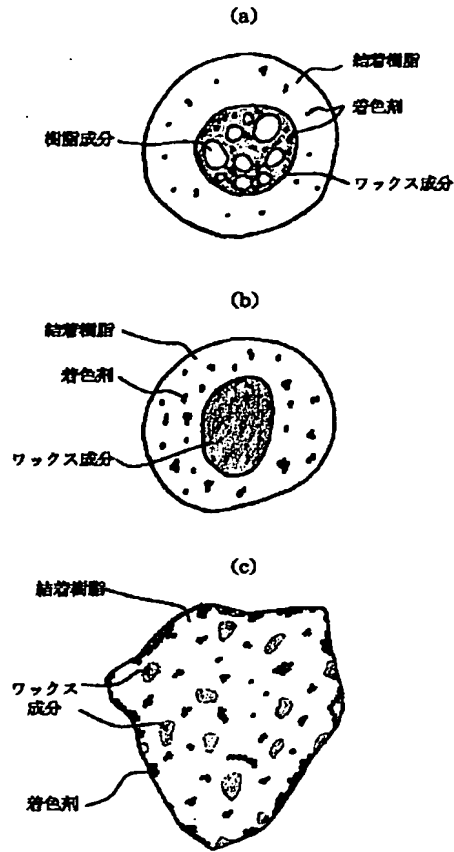
【図 3】



【図 6】



【図 7】



【手続補正書】

【提出日】平成10年12月22日

【補正内容】

【手続補正1】

【0261】

【補正対象書類名】明細書

【表7】

【補正対象項目名】0261

【補正方法】変更

	トナー	現像剤	感光ドラム	トナー層厚 規制部材	定着性
実施例6	(A1)	A	A	A	A
比較例7	(a)	C	C	C	B

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

G 0 3 G 15/16

1 0 3

G 0 3 G 9/08

3 2 1

15/20

1 0 1

3 6 1

15/08

5 0 7 L

(72) 発明者 半田 智史
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 綾木 保和
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 吉田 聡
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.